EMICAL LIBRARY

JAN 14 1943

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

190. BAND HEFT 3/4 FEBRUAR 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

...hysik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Fritz Endermann, Betrachtungen über die Struktur der Imido-Porphyrine im Zusammenhang mit den Phthalocyaninen. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 6. 41) 129

I. G. Murgulescu und *C. Drăgulescu*, Über die Abweichung des Äquivalentvolumens von dem Umschlagsvolumen bei den potentiometrischen Titrationen. II. Mitteilung. (Eingegangen am 19. 9. 41) 174

Reino Näsänen, Die Carbonatwirkung bei der Titration von Magnesiumchlorid mit Alkalihydroxyd. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 10. 41) 183

Gerhart Jander und *Fritz Exner*, Über hochmolekulare, anorganische Verbindungen vom Typus der Heteropolysäuren, ihre Struktur, Eigenschaften und Bildungsweise. II. Mitteilung: Über die Metawolframsäure, die 1-Phosphor-12-Wolframsäure und die 1-Phosphor-9-Wolframsäure (Luteophosphorwolframsäure). (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 7. 10. 41) 195

Gerhart Jander und *Egon Drews*, Über hochmolekulare, anorganische Verbindungen vom Typus der Heteropolysäuren, ihre Struktur, Eigenschaften und Bildungsweise. III. Mitteilung. Über die Heteropolyverbindungen von der Art der Arsen-Trimolybdänsäure (2-Arsen-1-Hexamolybdensäure) und der Phosphormolybdänsäuren. (Eingegangen am 9. 10. 41) 217

Gerhard Jung und *Johannes Dahmlos*, Thermochemische Untersuchungen zur Frage der Drehbarkeit um *C—C*-Bindungen. (Eingegangen am 20. 11. 41) 230

W. Schanzer und *K. Clusius*, Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren. III. Über den Mechanismus der Propylen- und Propanbildung bei der Elektrolyse der Buttersäuren. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 30. 11. 41) 241

Bücherschau.

W. Hückel, Lehrbuch der Chemie. II. Teil: Organische Chemie. 2. Aufl. 254
K. Bamann und K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung. Lieferung 4 und 5 255
K. Bamann und K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung. Lieferung 6 bis 9 255
F. Emde, Tafeln elementarer Funktionen 256
E. Zimmer, Umsturz im Weltbild der Physik. 5. Aufl. 256

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

P. Ceobán und *K. Laki*, Zur Struktur der Proteine. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 5. 1. 42.)

Božo Težak, Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. II. Der Zusammenhang zwischen Fällungserscheinung und Feinstruktur der elektrokinetischen Doppelschicht bei *AgCl*-Oberflächen in wässerigen *NaCl*-Lösungen. (Mit 16 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 13. 1. 42.)

Betrachtungen über die Struktur der Imido-Porphyrine im Zusammenhang mit den Phthalocyaninen[1]).

Von

Fritz Endermann.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 41.)

Nach einer Übersicht über die Darstellungsmöglichkeiten der bis jetzt bekannten Imido-Porphyrine (S. 133—153) werden die Absorptionsspektren dieser Farbstoffe besprochen (S. 153—160). Auf Grund der Ergebnisse an Schichtliniendiagrammen der Elektronendichten beim Phthalocyanin und einem Metallkomplexsalz wird eine neue Formel für das Phthalocyanin aufgestellt, die den chemischen und physikalisch-chemischen Befunden weitgehend gerecht wird (S. 161—166). Die sinngemäße Übertragung der neuen Formel auf die strukturell nahestehenden Imido-Porphyrine und weiter auf die normalen Porphyrine und das Chlorinsystem wird vorgeschlagen (S. 166—173).

Von den in der Natur vorkommenden Farbstoffen nehmen zwei eine besondere Stellung ein, nämlich der Blattfarbstoff oder das Chlorophyll und der Blutfarbstoff oder das Hämin. Ersterer vermittelt in der Pflanze die Umwandlung von Kohlendioxyd und Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff in Kohlehydrate, die der Pflanze einerseits hauptsächlich in Form von Cellulose als Gerüstbaustoff dienen, andererseits aber in den Zellen vorwiegend in Form von Stärke abgelagert werden. Die für diesen als Assimilation bezeichneten Prozeß notwendige Energie nimmt die Pflanze mit Hilfe des Chlorophylls aus dem Sonnenlicht auf. Für den Abbau von Kohlehydraten, Fetten und Eiweiß benötigt der menschliche und tierische Organismus den Sauerstoff. Dieser wird mit Hilfe des Hämins in geeigneter Form für den Verbrennungsprozeß, der letzten Endes die für die Aufrechterhaltung des Lebens von Mensch und Tier notwendige Energie liefert, zugeführt.

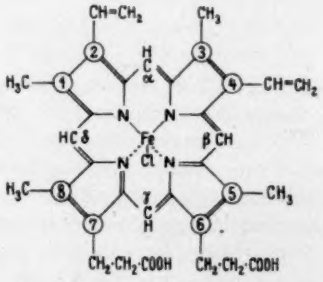
Bei der Wichtigkeit dieser beiden Naturfarbstoffe für das Leben auf der Erde ist es nicht verwunderlich, daß die Erforschung ihrer

---

[1]) Eingereicht zur Erlangung des Grades eines Dr. ing. habil. in der chemischen Fakultät der Technischen Hochschule München.

Konstitution schon vor rund 100 Jahren begann. Aber erst der systematischen Bearbeitung der Pyrrolderivate und -farbstoffe in den letzten 25 Jahren durch HANS FISCHER verdanken wir die genaue Kenntnis der Konstitutionsformeln von Hämin und Chlorophyll[1]).

Die Totalsynthese des Blutfarbstoffes gelang im Jahre 1929. Das durch Synthese gewonnene Hämin $C_{34}H_{32}O_4N_4 \cdot FeCl$ erwies sich als vollkommen identisch mit dem aus Rinderblut dargestellten Farbstoff[2]).



Hämin = 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-divinyl-*porphin*-6,7-dipropionsäure-chlorferri-Salz.

Durch Eliminierung des komplex gebundenen Eisens kommt man zu roten Farbstoffen, den Porphyrinen, von denen zahlreiche Derivate auf analytischem und synthetischem Wege dargestellt worden sind.

Der Blattfarbstoff ist durch analytische Arbeiten in seiner Konstitution aufgeklärt, seine Totalsynthese steht noch aus. Er besteht aus den beiden optisch aktiven Komponenten Chlorophyll *a* und Chlorophyll *b*.

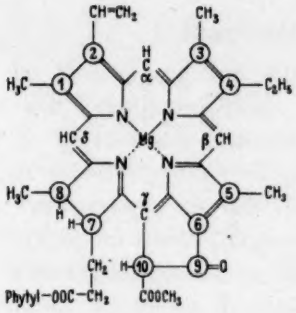
Chlorophyll *a* = Magnesiumkomplexsalz des 1,3,5,8-Tetramethyl-4-äthyl-2-vinyl-9-oxo-10-carbmethoxy-*phorbin*-7-propionsäure-phytylesters.

Chlorophyll *b* = Magnesiumkomplexsalz des 1,5,8-Trimethyl-4-äthyl-2-vinyl-3-formyl-9-oxo-10-carbmethoxy-*phorbin*-7-propionsäure-phytylesters.

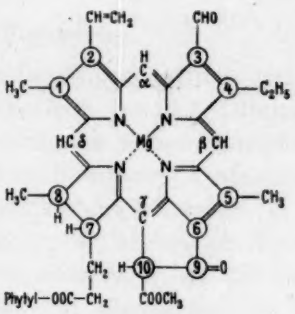
---

[1]) Die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten auf dem Pyrrolgebiet sind zusammengestellt in dem Buch von H. FISCHER und H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig 1934—1940.

[2]) H. FISCHER und A. KIRSTAHLER, Liebigs Ann. Chem. **466** (1928) 178ff. H. FISCHER und K. ZEILE, Liebigs Ann. Chem. **468** (1929) 98ff. H. FISCHER, Monographie, in Naturwiss. **17** (1929) 611.

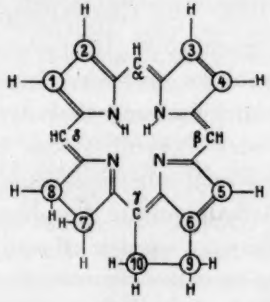


Chlorophyll *a*.

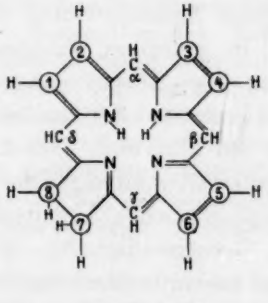


Chlorophyll *b*.

Diejenigen Abbauprodukte des Chlorophylls *a* und *b*, die nach der Abspaltung des Phytylrestes und des komplex gebundenen Magnesiums noch den isocyclischen Ring mit den Kohlenstoffatomen 9 und 10 tragen, sind Derivate des Grundsystems *Phorbin*. Ist der isocyclische Ring nicht mehr vorhanden, so liegen Derivate des Grundsystems *Chlorin* vor.



Phorbin.

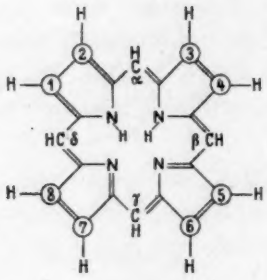


Chlorin.

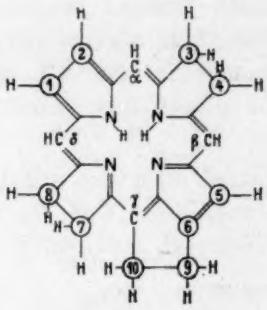
Die Phorbine und Chlorine sind im allgemeinen grün gefärbte Substanzen und optisch aktiv. Verantwortlich für die optische Aktivität sind die asymmetrischen Kohlenstoffatome 7 und 8 in den Phorbinen und Chlorinen.

Die roten, optisch inaktiven Abbauprodukte des Blut- oder Blattfarbstoffes sind Derivate des Grundkörpers *Porphin*. Während die Synthese der beiden Grundsysteme Phorbin und Chlorin, die übrigens beide optisch inaktiv sein müssen, noch nicht geglückt ist, ist das Porphin bekannt[1]).

[1]) H. Fischer und W. Gleim, Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 157. P. Rothemund, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 625.



Porphin.



3,4-Di-hydrophorbin.

Außer den Derivaten des Phorbins, Chlorins und Porphins gibt es in der Natur auch Körper, die sich von dem Grundsystem *3,4-Di-hydrophorbin* ableiten. Es sind dies Bacteriochlorophyll und seine Derivate[1]), optisch aktive Farbstoffe, die in den roten Schwefelbakterien oder Purpurbakterien (Thiocystis) die Assimilation bewirken. Auch dieser Grundkörper ist synthetisch noch nicht erhalten worden.

Alle diese Abbauprodukte des Blut- und Blattfarbstoffes zeigen besonders in gelöstem Zustand prachtvolle Rotfluorescenz und charakteristische Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet. Die Deutung dieser Spektren in bezug auf Stellung und Art der Substituenten am Phorbin-, Chlorin- oder Porphinsystem hat zu gewissen Gesetzmäßigkeiten geführt, eine restlos befriedigende Erklärung fehlt allerdings noch[2]). Um neue Anhaltspunkte für diese bis jetzt erkannten Gesetzmäßigkeiten zu finden, wurden Porphyrine dargestellt, bei denen die Methinbrücken zwischen den vier Pyrrolkernen des Porphinsystems durch tertiäre Stickstoffatome ersetzt sind. Diese Farbstoffe bezeichnet man als Imido-porphyrine oder auch Azaporphyrine.

Bei den Imido-porphyrinen hat man vier Klassen nach der Zahl der durch ein tertiäres Stickstoffatom ersetzten Methinbrücken zu unterscheiden, nämlich Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Imido-porphyrine. Die Nomenklatur ist die gleiche wie im Porphinsystem. Die Stellung der Stickstoffatome im entsprechenden Imido-porphinsystem wird durch die im Porphinsystem üblichen Bezeichnungen α, β, γ, δ kenntlich gemacht.

---

[1]) H. Fischer, Die Chemie des Pyrrols, II/2, S. 305ff. [2]) F. Pruckner, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 257.

I. Mono-Imido-Porphyrine.

Für die Darstellung von Mono-Imido-porphyrinen stehen zwei Methoden zur Verfügung. Beim Umsetzen von 5,5′-Dibrom-pyrromethenen in Pyridin mit Natriumsulfid oder besser Natronlauge bei 130° bis 140° während 8 bis 10 Tagen im Bombenrohr entstehen neben normalen Porphyrinen, die das Hauptprodukt darstellen, in sehr geringer Menge Mono-Imido-porphyrine[1]). Sie lassen sich durch Fraktionieren über Äther/Salzsäure leicht abtrennen, da die Salzsäureextraktionszahl bei diesen Farbstoffen im allgemeinen bei 10 liegt, während die entsprechenden normalen Porphyrine eine bedeutend niedere Extraktionszahl besitzen.

Was den Reaktionsmechanismus anbelangt, so muß hier primär ein teilweiser Zerfall der Pyrromethene erfolgen und dann eine Resynthese aus den Spaltprodukten; denn als Stickstoff- und Methinbrückenspender kann nur zugrunde gegangenes Pyrrol oder Pyridin dienen. Mono-Imido-porphyrine treten nämlich nicht auf, wenn man an Stelle von Pyridin ein stickstofffreies Lösungsmittel, z. B. Äthanol, anwendet.

Über die Stellung der Substituenten und Stickstoffbrücke kann man bei diesen Mono-Imido-porphyrinen keine bestimmten Aussagen machen. Daß ein weitgehender Zerfall der eingesetzten Pyrromethene stattfindet, zeigt die Umsetzung des 5,5′-Dibrom-4,4′-dimethyl-3,3′-dipropionsäure-pyrromethen-hydrobromids[2]). Neben *Mono-Imido-koproporphyrin-tetramethylester* (F.P. ab 240°; Extraktionszahl 9, beim unveresterten Produkt 5 bis 7) wurde Koproporphyrin-tetramethylester (F.P. 140° bis 160°) erhalten, der nach wiederholtem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 149° bis 151° zeigte und mit den vier synthetischen Koproporphyrinestern im Mischschmelzpunkt Depressionen ergab. Es handelt sich demnach um ein Gemisch der vier Isomeren[3]).

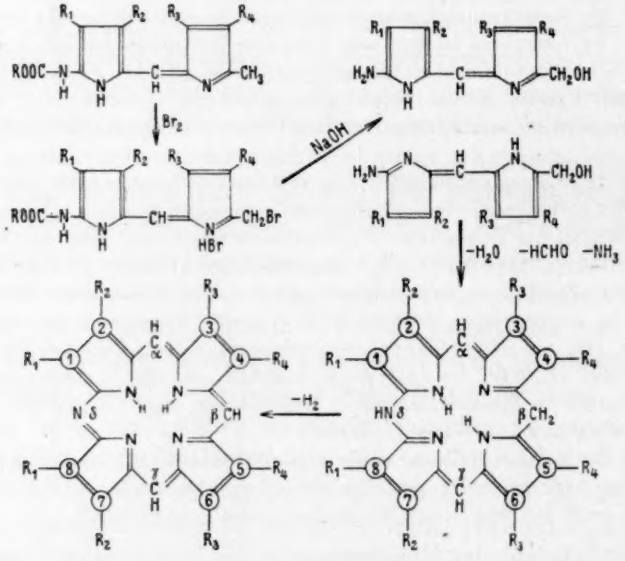
Nach der gleichen Methode wurde aus 5,5′-Dibrom-4,4′-dimethyl-3,3′-diäthyl-pyrromethen-hydrobromid[4]) auch ein *Mono-Imido-ätioporphyrin* (F.P. über 300°, Extraktionszahl 10) und dessen Kupferkomplexsalz dargestellt[3]).

In Anbetracht der Unsicherheit in der Konstitution dieser Farbstoffe und der minimalen Ausbeuten an Mono-Imido-porphyrinen, die nach der Methode von H. Fischer und W. Friedrich entstehen, arbeitete ich eine neue Synthese für diese Farbstoffklasse aus, basierend auf den Erfahrungen, die bei der Darstellung von Di-Imido-porphyrinen[5]) gemacht worden waren. Das Wesentliche bei dieser

[1]) H. Fischer und W. Friedrich, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 154. Die Ausbeute beträgt an Mono-Imido-porphyrinen etwa $1^0/_{00}$ (!) der theoretisch möglichen. [2]) H. Fischer und H. Andersag, Liebigs Ann. Chem. **458** (1927) 135. [3]) H. Fischer und W. Friedrich, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 160, 163. [4]) H. Fischer und P. Halbig, Liebigs Ann. Chem. **452** (1927) 283. [5]) W. Metzger und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **527** (1936) 1ff.

Synthese ist, daß eine ganz bestimmte Methinbrücke durch ein tertiäres Stickstoffatom ersetzt werden kann.

Als Ausgangsmaterial dienen Pyrromethene, die in der einen 5-Stellung eine Methyl-, in der anderen eine Urethangruppe tragen. Die Methylgruppe wird in eine Brommethylgruppe verwandelt und beim Verkochen in Chinolin mit Natronlauge entstehen mit einer Ausbeute von etwa 5% der theoretisch möglichen ausschließlich Mono-Imido-porphyrine, während bei der vorhin beschriebenen Methode neben normalen Porphyrinen auch noch andere weniger basische Imido-porphyrine beobachtet wurden[1]), ein Beweis, daß der Reaktionsverlauf durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden kann.



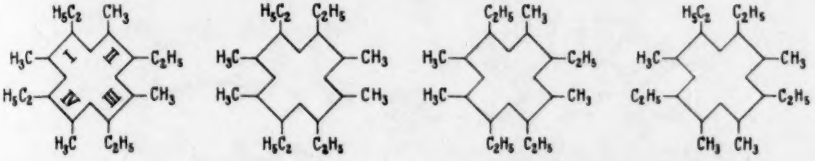
Bei der Verkochung des Brommethylkörpers mit Natronlauge wird zunächst Verseifung zum Carbinolpyrromethen angenommen. Dieses reagiert unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd — genau wie bei der Darstellung der Dipyrrylmethane[2]) — weiter und bildet eine Methylenbrücke zwischen zwei Pyrromethenen. Gleichzeitig erfolgt Verseifung und Decarboxylierung der Urethangruppen zu Aminogruppen, unter Austritt von Ammoniak wird die Stickstoffbrücke und damit der 16-Ring des Mono-Imidoporphinsystems auf-

[1]) H. Fischer und W. Friedrich, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 159.

[2]) H. Fischer und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, I. (1934) 333.

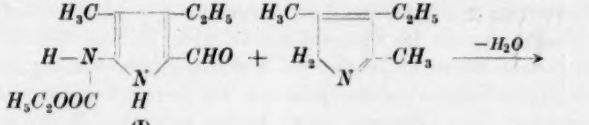
gebaut. Da Luftsauerstoff bei dem Verkochungsprozeß zugegen ist, werden die beiden Wasserstoffatome — das eine an der Stickstoff-, das zweite an der Methylenbrücke — leicht abgegeben. Vielleicht dient als Wasserstoffacceptor auch ein Teil des Pyrromethens.

Nach dieser Methode konnten bis jetzt vier isomere Mono-Imido-ätioporphyrine dargestellt werden[1]). Zum besseren Verständnis der Nomenklatur sind die vier isomeren Ätioporphyrine in vereinfachter Form nochmals wiedergegeben.

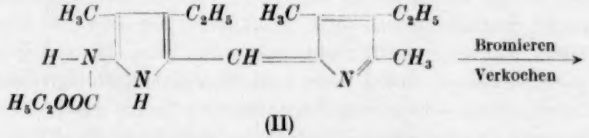


I II III IV

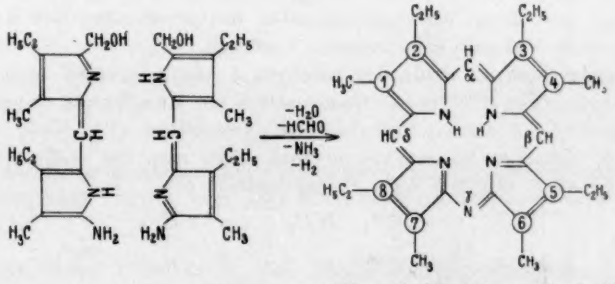
Als Ausgangsmaterial für das *γ-Mono-Imido-ätioporphyrin IV* (F.P. oberhalb 330°, Extraktionszahl 10) dient das in gelben Nadeln kristallisierende 4,3′,5′-Trimethyl-3,4′-diäthyl-5-äthylurethan-Pyrromethen (II), welches seinerseits aus 2-Formyl-4-methyl-3-äthyl-pyrrol-5-äthylurethan (I) und Kryptopyrrol (2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol) durch Kondensation in Gegenwart von Bromwasserstoff entsteht.



(I)



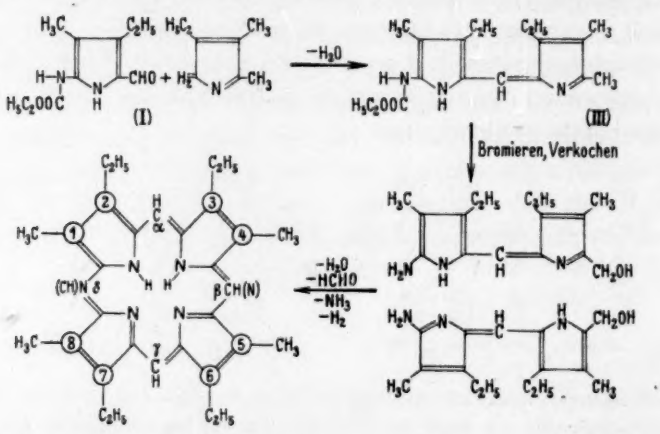
(II)



γ-Mono-Imido-ätioporphyrin IV

[1]) F. Endermann und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **538** (1939) 172ff.

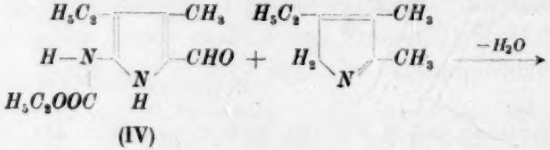
Kuppelt man den Aldehyd I mit Hämopyrrol (2,3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol), so gelangt man zum 4,4′,5′-Trimethyl-3,3′-diäthyl-5-äthylurethan-pyrromethen (III). Nach der Verkochung des entsprechenden Brommethylkörpers resultiert das *β(δ)-Mono-Imido-ätioporphyrin II* (F.P. oberhalb 330°, Extraktionszahl 10).



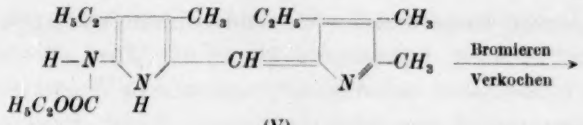
δ-Mono-Imido-ätioporphyrin II
(β-Mono-Imido-ätioporphyrin II)

Bei diesem Imido-porphyrin liegen besondere Symmetrieverhältnisse vor, es bleibt sich gleich, ob man die Stickstoffbrücke in der β- oder δ-Stellung annimmt, sie steht in beiden Fällen zwischen zwei Methylgruppen. Bei der Annahme festliegender Doppelbindungen müßte demnach ein Gemisch zweier isomerer Ätioderivate vorliegen. Eine Trennung dieser beiden möglichen Komponenten durchzuführen, hat bei den Ätioderivaten wenig Sinn, da diese wegen der hohen Schmelzpunkte schlecht charakterisierbar sind. Aussichtsreicher wäre der Versuch bei den entsprechenden, allerdings noch nicht bekannten Mono-Imido-koproporphyrinen und ihren Komplexsalzen, deren Ester nach den bisherigen Erfahrungen bei den normalen Porphyrinen verschiedene Schmelzpunkte haben dürften. Sollte sich einmal eine Trennung in zwei verschiedene Mono-Imido-koproporphyrine II erreichen lassen, dann wäre damit ein rein chemischer Beweis erbracht, daß die Doppelbindungen im Mono-Imido-porphinsystem festliegen.

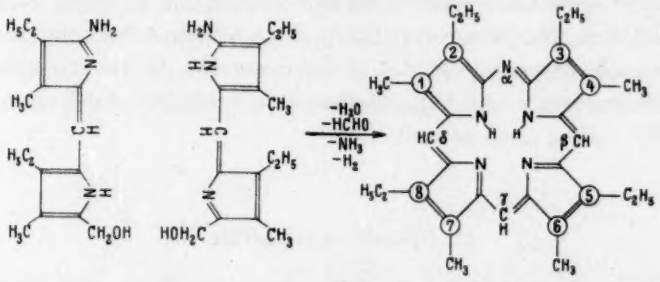
Verwendet man an Stelle des Aldehyds I das 2-Formyl-3-methyl-4-äthyl-pyrrol-5-äthylurethan (IV) für die Kondensation mit Hämopyrrol, so entsteht das 3,4′,5′-Trimethyl-4,3′-diäthyl-5-äthylurethan-pyrromethen (V). Nach dem Bromieren und Verkochen dieses Pyrromethens erhält man das *α-Mono-Imido-ätioporphyrin IV* (F.P. oberhalb 350°, Extraktionszahl 10).



(IV)

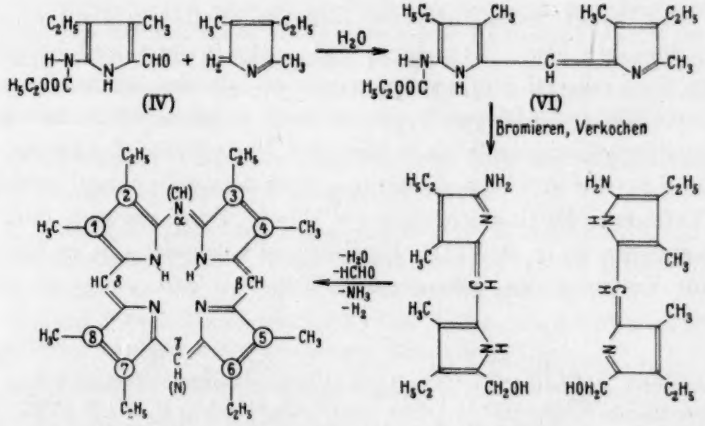


(V)



α-Mono-Imido-ätioporphyrin IV

Auffallend schlecht verlief bis jetzt die Kupplung des Aldehyds IV mit Kryptopyrrol zum 3,3′,5′-Trimethyl-4,4′-diäthyl-5-äthylurethan-pyrromethen (VI). Einwandfrei kristallisiert konnte es noch nicht erhalten werden, doch ließ sich das Rohprodukt durch Bromieren und Verkochen ebenfalls in ein Imido-porphyrin überführen, nämlich in das *α(γ)-Mono-Imido-ätioporphyrin II*.



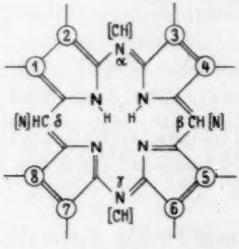
Auch bei diesem Imido-porphyrin liegen besondere Symmetrieverhältnisse vor, und es gelten auch hier die beim *β(δ)*-Mono-Imido-ätioporphyrin II angestellten Überlegungen.

Zu erwähnen wäre noch, daß Mono-Imido-porphyrine unter gewissen Bedingungen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Di-Imido-porphyrinen auftreten können.

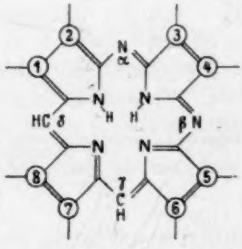
Die soeben beschriebenen vier Mono-Imido-ätioporphyrine sind in Pyridin, Aceton, Chloroform leicht, in Äther, Benzol, Dioxan schwerer, in Methanol und Äthanol kaum und in Wasser nicht löslich. Ihre Lösungen besitzen etwa die gleiche Farbe wie die normalen Porphyrine und fluorescieren prachtvoll rot. In 10%iger Salzsäure lösen sie sich mit weinroter Farbe und zeigen neben einem zweibandigen Absorptionsspektrum (I bei etwa 602, II bei etwa 553 mμ) noch Fluorescenz. Auf Einzelheiten der Spektren wird im letzten Abschnitt näher eingegangen.

II. Di-Imido-porphyrine.

Vor der Besprechung der Darstellungsmethoden für Di-Imido-porphyrine soll zunächst auf die Isomeriemöglichkeiten eingegangen werden. Bei dieser Farbstoffklasse, die durch den Ersatz von zwei Methinbrücken des Porphinsystems durch zwei tertiäre Stickstoffatome ableitbar ist, gibt es außer den durch die Stellung der Substituenten in der β-Stellung der vier Pyrrolkerne bedingten Isomeren noch solche, die durch die Stellung der Stickstoffbrücken verursacht sind. Die beiden Stickstoffatome können einmal gegenüberliegend angeordnet sein, also z. B. in der α- und γ- oder in der β- und δ-Stellung. Dieser Typ von Di-Imido-porphyrinen sei als der *symmetrische* bezeichnet (VII). Andererseits ist es auch möglich, daß die beiden Stickstoffbrücken jeweils einen der vier Pyrrolkerne flankieren, also in α- und β- oder in β- und γ- oder in γ- und δ- oder in δ- und α-Stellung sich befinden. Di-Imido-porphyrine dieses Typs gehören dem *unsymmetrischen* an (z. B. VIII). Eindeutige Synthesen gibt es bis jetzt nur für Vertreter des *symmetrischen* Typs.



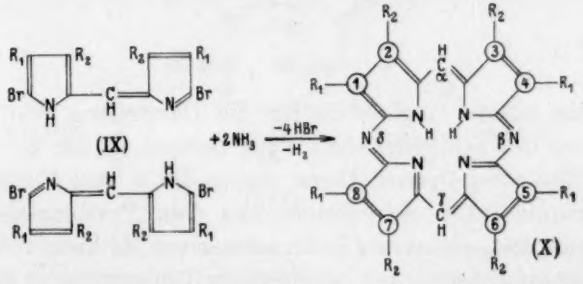
symmetrisches Di-Imido-porphyrin (VII).



unsymmetrisches Di-Imido-porphyrin (VIII).

Darstellungsmöglichkeiten für Di-Imido-porphyrine.

1. Läßt man 5,5′-Dibrompyrromethene (IX) mit 25%igem Ammoniak etwa 4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beobachtet man Farbwechsel über Gelb und Braun nach Blau[1]). Schneller geht die Umsetzung vor sich, wenn man die Komponenten im Bombenrohr einige Tage auf 150° bis 180° erhitzt. Der blaue Farbstoff, der dabei entsteht, ist ein Di-Imido-porphyrin des *symmetrischen* Typs, der Reaktionsverlauf ist folgendermaßen zu formulieren.



Erhitzt man die Komponenten in Gegenwart von Pyridin, so treten auch Mono-Imido-porphyrine auf[2]). Demnach scheint das Pyridin bei der Bildung von Mono-Imido-porphyrinen als Stickstoffbrückenspender doch eine wesentliche Rolle zu spielen. Die Konstitution der dabei entstehenden Di-Imidoporphyrine entspricht auf Grund der Synthese der allgemeinen Formel X, dagegen kann den gleichzeitig auftretenden Mono-Imido-porphyrinen keine bestimmte Konstitutionsformel zugeschrieben werden, wenn die Substituenten R_1 und R_2 verschieden sind.

Nach diesem Verfahren sind bis jetzt folgende symmetrisch gebaute Di-Imido-porphyrine dargestellt worden:

a) *α,γ(β,δ)-Di-Imido-octamethylporphyrin (F.P. oberhalb 350°)* neben Mono-Imido-octamethylporphyrin (F.P. 397°, PREGL-Block)[3]) aus 5,5′-Dibrom-3,3′,4,4′-Tetramethylpyrromethen bei Gegenwart von Ammoniak und Pyridin.

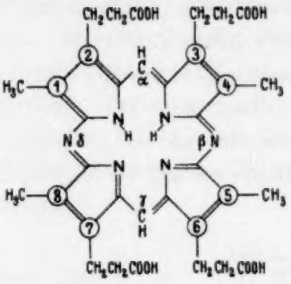
b) *α,γ(β,δ)-Di-Imido-octaäthylporphyrin (F.P. 291°)* aus 5,5′-Dibrom-3,3′,4,4′-Tetraäthylpyrromethen mit alkoholischem Ammoniak[4]).

c) *β,δ-Di-Imido-koproporphyrin II (Z.P. etwa 400°)* und der *Tetramethylester (F.P. 250°)* durch längeres Stehenlassen von 5,5′-Dibrom-4,4′-dimethyl-3,3′-dipropionsäure-pyrromethen mit wässerigem konzentriertem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur[5]). Vom Tetramethylester sind ferner bekannt das Kupfer-

---

[1]) H. FISCHER, H. HABERLAND und A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 122. [2]) H. FISCHER und A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **528** (1937) 2. [3]) H. FISCHER und A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **528** (1937) 7. [4]) H. FISCHER, H. GUGGEMOS und A. SCHÄFER, Liebigs Ann. Chem. **540** (1939) 47. [5]) H. FISCHER, H. HABERLAND und A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 126.

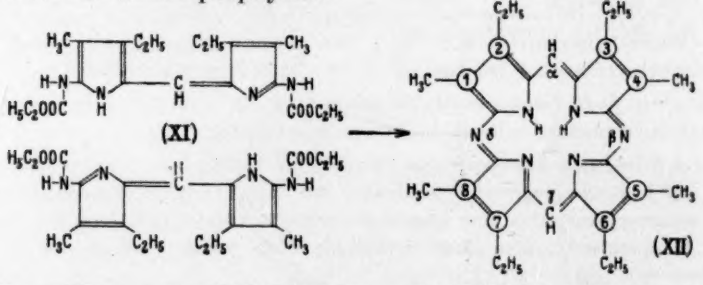
komplexsalz (F.P. 312°)[1] und das Chlorferrikomplexsalz (F.P. oberhalb 350°)[2] sowie der Tetraäthylester (F.P. 229°) und dessen Magnesiumkomplexsalz (F.P. 223°)[2].



β, δ-Di-Imido-koproporphyrin II.

2. Eine zweite Möglichkeit für die Darstellung von Di-Imido-porphyrinen des symmetrischen Typs besteht in der Kondensation von zwei Mol eines Pyrromethens, das in der 5- und 5'-Stellung eine Urethangruppe trägt. So entsteht aus dem Pyrromethen XI das *β, δ-Di-Imido-ätioporphyrin II*. In salzsaurem Medium vollzieht sich die Kondensation bereits bei gewöhnlicher Temperatur, in alkalischem Medium verläuft sie mit etwa 8%iger Ausbeute beim Erhitzen auf 150° im Bombenrohr während 2 Tagen. Schneller, aber mit nur 5- bis 6%iger Ausbeute tritt die Bildung von *symmetrischen* Di-Imido-porphyrinen ein, wenn man die Kondensation in Phenylhydrazin bei 180° vornimmt[3].

Der Reaktionsverlauf ist in diesem Falle besonders klar. Die Urethangruppen werden in Aminogruppen verwandelt und unter Abspaltung von zwei Mol Ammoniak und zwei Wasserstoffatomen an den Stickstoffbrücken erfolgt die Bildung des entsprechenden symmetrischen Di-Imido-porphyrins.



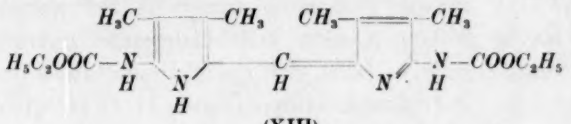
(XI)

(XII)

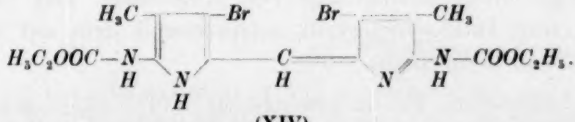
XVIII: $-NH_2$ für $-\underset{H}{N}-COOC_2H_5$ in XI. β, δ-Di-Imido-ätioporphyrin II.

[1]) H. Fischer, H. Haberland und A. Müller, Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 127. [2]) H. Fischer und A. Müller, Liebigs Ann. Chem. **528** (1937) 4, 5.
[3]) W. Metzger und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **527** (1936) 26.

Außer dem 4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-5,5′-diäthylurethan-pyrromethen XI sind noch das 3,3′,4,4′-Tetramethyl-5,5′-diäthylurethan-pyrromethen[1]) (XIII) und das 3,3′-Dibrom-4,4′-dimethyl-5,5′-diäthylurethan-pyrromethen[2]) (XIV) bekannt. Während die Pyrromethene XI und XIII sehr leicht in die entsprechenden symmetrisch gebauten Di-Imido-porphyrine übergehen, ist dies beim Pyrromethen XIV nicht der Fall, wieder ein Beispiel für den Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit bestimmter Pyrrolderivate.

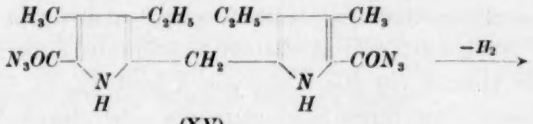


(XIII)

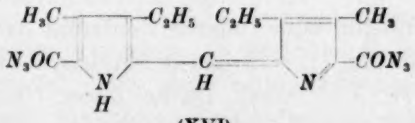


(XIV)

Das Pyrromethen XI ist übrigens auf zwei verschiedenen Wegen darstellbar. Man erhält es direkt aus dem 2-Dichlormethyl-4-methyl-3-äthyl-pyrrol-5-carbonsäureazid durch Verkochen mit absolutem Alkohol[3]) — dabei wirkt der im Verlauf der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel auf zwei Mol des als Zwischenprodukt anzunehmenden 2-Formyl-4-methyl-3-äthyl-pyrrol-5-carbonsäureazids (bzw. -äthylurethans), das unter Abspaltung von Ameisensäure dann ins Pyrromethen XI übergeht — oder ausgehend vom 4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-5,5′-dicarbazido-pyrromethan XV[4]). Es läßt sich durch Brom leicht in das entsprechende Pyrromethen XVI überführen, dessen freie Base beim Verkochen mit absolutem Alkohol schließlich das Pyrromethen XI liefert.



(XV)



(XVI)

XVII: $C_2H_5OOC{-}NH{-}$ für $-CON_3$ in XV.

---

[1]) H. Fischer und E. Elhardt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **257** (1939) 96. [2]) F. Endermann, unveröffentlicht. [3]) W. Metzger und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **527** (1936) 24. [4]) H. Fischer und H. Guggemos, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **262** (1939) 38.

Verkocht man das Pyrromethan XV mit absolutem Alkohol, so entsteht das 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-diäthylurethan-pyrromethan XVII, welches ebenfalls in β,δ-Di-Imido-ätioporphyrin II (XII) übergeht, es genügt z. B. kurzes Erhitzen über den Schmelzpunkt.

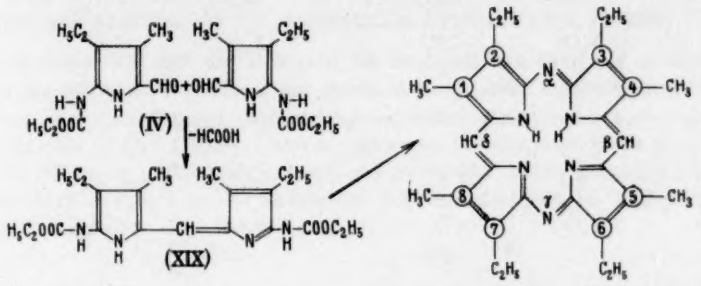
Noch größer ist die Tendenz, in β,δ-Di-Imido-ätioporphyrin II überzugehen, beim 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-diamino-pyrromethen (XVIII), dessen Isolierung ziemliche Schwierigkeiten bereitete[1]). Das in gelben Nadeln kristallisierende Pyrromethen ist äußerst luftempfindlich, es färbt sich rasch dunkelbraun und ist nach einigen Tagen in β,δ-Di-Imido-ätioporphyrin II (XII) übergegangen. Sowohl in alkalischem als auch saurem Medium treten zwei Mol des Pyrromethens unter Abspaltung von Ammoniak und Wasserstoff zusammen zum Imido-porphyrin entsprechend dem auf S. 140 angegebenen Reaktionsschema.

Da die Analyse des Diaminopyrromethens XVIII wegen seiner enormen Luftempfindlichkeit keine mit der Theorie übereinstimmenden Werte für *C*, *H* und *N* ergab, wurde die Darstellung eines Komplexsalzes versucht. In der Tat entstand bei der Umsetzung mit Kupferacetat in alkalischem oder essigsaurem Medium ein violett gefärbtes Kupferkomplexsalz, für das die Summenformel $C_{15}H_{20}N_4Cu$ aufgestellt wurde[1]). Bei der Nacharbeitung der Versuche fand ich nun, daß diese Annahme falsch ist. Das Kupferkomplexsalz besitzt auf Grund der Analyse die Zusammensetzung $C_{30}H_{34}N_6Cu$, es entsteht also bei obiger Umsetzung das Kupferkomplexsalz des β,δ-Di-Imido-ätioporphyrins II[2]). In Chloroform und Pyridin löst es sich mit violetter Farbe und zeigt eine starke Absorptionsbande bei 586 mμ neben einer schwächeren bei 569 mμ.

3. Außer den beiden soeben beschriebenen Methoden zur Darstellung von symmetrischen Di-Imido-porphyrinen gibt es noch eine dritte. Als Ausgangsmaterial dienen bestimmte einkernige Pyrrolderivate. So konnte ich die Aldehyde I und IV (S. 135 bzw. 136) durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder durch Verkochen in Chinolin oder Pyridin mit Natronlauge in symmetrische Di-Imido-porphyrine überführen. Aus dem Aldehyd I entsteht dabei wiederum β,δ-Di-Imido-ätioporphyrin II, während der Aldehyd IV das α,γ-Di-Imido-ätioporphyrin II (XX) liefert. Da bei dieser Umsetzung stets ein einheitliches Imido-porphyrin resultiert, hat man sich den Reaktionsverlauf so vorzustellen, daß zunächst zwei Aldehydgruppen miteinander reagieren unter Austritt von Ameisensäure und Bildung eines Pyrromethens mit zwei Urethangruppen in 5,5'-Stellung (XIX).

[1]) H. Fischer und H. Guggemos, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **262** (1939) 40.
[2]) H. Fischer und F. Endermann, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **269** (1941) 59.

Der Ringschluß zum Imido-porphyrin erfolgt dann in der auf S. 140 angegebenen Weise. Die folgenden Formeln zeigen die Bildung des *α,γ-Di-Imido-ätioporphyrins II (F.P. oberhalb 330°)* aus Aldehyd IV[1]).



α,γ-Di-Imido-ätioporphyrin II (XX).

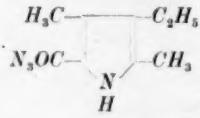
Das *β,δ*-Di-Imido-ätioporphyrin II (XII) unterscheidet sich vom *α,γ*-Di-Imido-ätioporphyrin II (XX) strukturell lediglich dadurch, daß die Methinbrücken mit den Stickstoffbrücken den Platz getauscht haben. Im Körper XII stehen die Stickstoffbrücken zwischen den *β*-ständigen Methylgruppen, in Verbindung XX dagegen zwischen den Äthylgruppen. Dieser kleine strukturelle Unterschied macht sich sowohl in den Spektren als auch in den Extraktionszahlen bemerkbar.

Di-Imido-porphyrine des symmetrischen Typs zeigen in Äther gelöst zwei starke Absorptionsbanden, eine etwa bei 622, die andere bei etwa 543 m*μ*. Dazwischen befinden sich noch einige schwächere Banden. Der Unterschied zwischen den beiden Farbstoffen XII und XX besteht darin, daß der Frequenzabstand der beiden Hauptbanden beim *α,γ*-Di-Imido-ätioporphyrin II etwas kleiner als beim *β,δ*-Di-Imido-ätioporphyrin II ist. Dagegen ist bei den Kupferkomplexsalzen der Frequenzabstand der beiden Hauptbanden gerade umgekehrt. Der Unterschied ist zwar nur gering, aber doch noch feststellbar (vgl. die Zusammenstellung der Spektren auf S. 156). Auch in der Basizität ist eine geringe Differenz zu erkennen. Während Verbindung XII sich mit 20% iger Salzsäure dem Äther entziehen läßt, kann Körper XX erst mit 22% iger Salzsäure entzogen werden[1]).

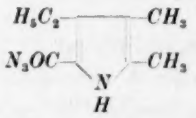
Außer den „Urethanaldehyden" I und IV gibt es noch eine andere Gruppe von einkernigen Pyrrolderivaten, die leicht in Di-Imido-porphyrine übergehen. Es sind dies die sogenannten „autoxydierten Urethane", die man beim Curtiusschen Abbau der in 5-Stellung carbäthoxylierten Trialkylpyrrole erhält. Beim Verkochen der Carbazide mit Methanol oder Äthanol entstehen nicht die normalen Carbaminsäureester, sondern man bekommt zunächst ein dickes Öl, das erst nach einigen Tagen zu kristallisieren beginnt. Die Analyse dieser Körper zeigt nun, daß eine Verbindung vorliegt, die um ein

[1]) F. Endermann und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **538** (1939) 179, 183.

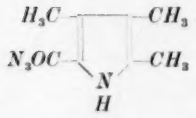
Sauerstoffatom reicher ist als das zu erwarten gewesene normale Urethan. Bisher sind folgende Carbazide daraufhin näher untersucht worden.



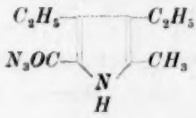
(XXI)



(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

Vom Azid XXI hat man autoxydierte Urethane beim Umsetzen mit Methanol, Äthanol, Cholesterin[1]) und Benzylalkohol[2]) erhalten, vom Azid XXII das autoxydierte Äthyl-[3]), vom Azid XXIII das Methyl-[4]), vom Azid XXIV das Methyl- und Benzylurethan[5]). Die normal zusammengesetzten Urethane treten beim Verkochen eines Carbazidopyrrols dann auf, wenn eine der Alkylgruppen, gleichgültig, ob in der α- oder β-Stellung des Pyrrolkernes, durch eine Formyl-, Acetyl- oder Carbäthoxygruppe ersetzt ist[6]).

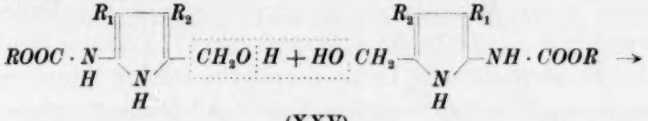
Erhitzt man ein autoxydiertes Urethan über seinen Schmelzpunkt, so zeigt die in Pyridin gelöste und durch Fraktionieren mit Salzsäure/Äther gereinigte Schmelzpunktsprobe das Spektrum eines Imido-porphyrins. Größere Mengen an autoxydiertem Urethan führt man am besten durch Erhitzen mit Phenylhydrazin[2]) in Imidoporphyrin über. Die Ausbeute beträgt etwa 4 bis 5% der theoretisch möglichen.

Das Hauptprodukt dieser Umsetzung ist ein symmetrisches Di-Imido-porphyrin. Das autoxydierte Urethan aus dem Azid XXI liefert dabei das β,δ-Di-Imido-ätioporphyrin II (XII)[7]), das aus dem Azid XXII dargestellte Urethan geht in das α,γ-Di-Imido-ätioporphyrin II (XX) über[8]). Aus dem autoxydierten Urethan des Azides XXIII

[1]) H. Fischer, O. Süs und F. G. Weilguny, Liebigs Ann. Chem. **481** (1930) 184 ff. [2]) W. Metzger und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 21. 27, 29. [3]) F. Endermann und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **538** (1939) 192. [4]) H. Fischer und E. Elhardt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **257** (1939) 95. [5]) H. Fischer, H. Guggemos und A. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **540** (1939) 45. [6]) Diss. F. Endermann, Technische Hochschule München 1939, S. 12ff. [7]) W. Metzger und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **527** (1936) 8. [8]) F. Endermann und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **538** (1939) 182.

entsteht das symmetrische Di-Imido-octamethylporphyrin[1]) und aus dem Urethan des Azides XXIV das symmetrische Di-Imido-octaäthylporphyrin[2]), das auch den gleichen Schmelzpunkt von 291° zeigt wie das auf anderem Wege dargestellte Produkt (vgl. S. 139).

Am besten läßt sich der Übergang der autoxydierten Urethane in Di-Imido-porphyrine erklären, wenn man das durch Autoxydation aufgenommene Sauerstoffatom in der α-ständigen Methylgruppe annimmt, diese Urethane also als Oxymethylpyrrole (XXV) auffaßt. Diese kondensieren in bekannter Weise unter Austritt von Wasser und Formaldehyd zum entsprechenden Dipyrrylmethan (XXVI), welches nach dem auf S. 140 skizzierten Schema leicht ins Di-Imidoporphyrin übergehen kann.



(XXV)

(XXVI)

Wie schon gesagt, entsteht als Hauptprodukt ein Di-Imido-porphyrin des symmetrischen Typs. Daneben findet man aber immer zwei andere Imido-porphyrine, nämlich etwas Mono-Imido-porphyrin und noch ein zweites Di-Imido-porphyrin, das mit dem des symmetrischen Typs spektroskopisch nicht identisch ist und etwa 1% der Gesamt-Imido-porphyrinmenge ausmacht. Gewöhnliche Porphyrine wurden dagegen nicht beobachtet.

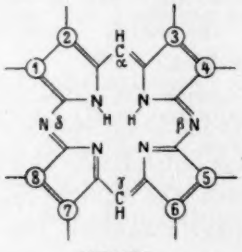
Am autoxydierten Urethan des Azides XXI, das am leichtesten zugänglich ist, habe ich neben Mono-Imido-ätioporphyrin und β,δ-Di-Imido-ätioporphyrin II das dritte dabei entstehende Imido-porphyrin in kristallisiertem Zustand fassen können. Die Analyse zeigt eindeutig, daß es sich um ein Di-Imido-ätioporphyrin handelt. Die Abtrennung dieses Imido-porphyrins ließ sich durch Fraktionieren über Äther/Salzsäure durchführen. Die Hauptmenge geht dabei mit grünlicher Farbe in 16%ige Salzsäure, während Mono-Imido-ätioporphyrin mit 10- und das β,δ-Di-Imido-ätioporphyrin II mit 20%iger Salzsäure der ätherischen Lösung entzogen werden. Um eine einwandfreie

[1]) F. Endermann (unveröffentlicht). [2]) H. Fischer, H. Guggemos und A. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **540** (1939) 36.

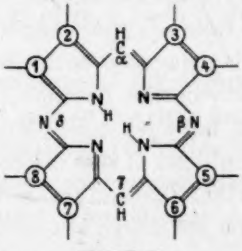
Trennung zu erreichen, wurden die Fraktionen mit 14- und 18%iger Salzsäure verworfen.

Neben diesem Unterschied in der Basizität fällt besonders das Absorptionsspektrum auf. Di-Imido-porphyrine des symmetrischen Typs besitzen neben einigen schwächeren Banden zwei starke, eine im Rot und eine im Grün (vgl. S. 143), das mit 16%iger Salzsäure fraktionierte Di-Imido-porphyrin zeigt dagegen drei auffallende Banden (I 616, II 603, III 540 mμ; Reihenfolge der Intensitäten III, I, II). Das gleiche Spektrum konnte ich auch beobachten bei der analogen Umsetzung des aus dem Azid XXII dargestellten Urethans, wobei sich neben einem Mono-Imido-ätioporphyrin mit der Extraktionszahl 10 und dem α,γ-Di-Imido-ätioporphyrin II (XX) mit der Extraktionszahl 22 ebenfalls ein Imido-porphyrin mit 16%iger Salzsäure der ätherischen Lösung entziehen ließ[1]). Auch die Kupferkomplexsalze zeigen verschiedene Spektren (vgl. S. 157).

Was die Konstitution anbelangt, so stehen zwei Möglichkeiten zur Diskussion. Einmal wäre denkbar, daß ein Di-Imido-porphyrin vorliegt, bei welchem die Iminwasserstoffe nicht, wie es in den bisher wiedergegebenen Formeln der Fall war, an zwei benachbarten Pyrrolkernen sitzen (XXVII), sondern an gegenüberliegenden Kernen angeordnet sind (XXVIII), oder anders ausgedrückt, daß zwei tautomere Formen vorliegen. Aus bestimmten Gründen, die im letzten Abschnitt diskutiert werden, halte ich das Vorliegen einer derartigen Tautomerie im Porphyrinsystem nicht für wahrscheinlich.



XXVII.



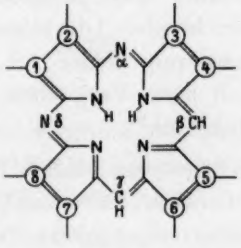
XXVIII.

So bleibt als zweite Möglichkeit nur übrig, daß ein isomerer Körper vorliegt, dergestalt, daß die beiden Stickstoffbrücken nicht gegenüberliegend angeordnet sind, sondern einen Pyrrolkern flankieren. Mithin läge ein Vertreter von Di-Imido-porphyrinen des

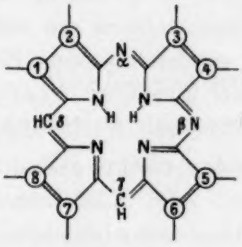
[1]) F. Endermann und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **538** (1939) 182.

asymmetrischen Typs vor. Über die Anordnung der Methyl- und Äthylgruppen kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden, nur soviel, daß jeder Pyrrolkern je eine Methyl- und Äthylgruppe trägt. Eine Totalsynthese, die ähnlich wie bei den Mono-Imido-porphyrinen die Stickstoffbrücken eindeutig festlegt, konnte bis jetzt noch nicht durchgeführt werden.

Unter Beibehaltung der Iminwasserstoffe an benachbarten Pyrrolkernen wären theoretisch vier verschiedene Grundgerüste möglich. Zwei von diesen geben die Formeln XXIX und XXX wieder, einmal ist also der Kern mit „Pyrrolstruktur", das andere Mal der Kern mit „Maleinimidstruktur" von zwei Stickstoffatomen flankiert. Das dritte und vierte Grundgerüst kommen durch Vertauschen der Methin- und Stickstoffbrücken in den Formeln XXIX und XXX zustande.



XXIX.



XXX.

Die Bildung dieses Di-Imido-porphyrins und die gleichzeitige Entstehung von Mono-Imido-ätioporphyrin kann nur so erklärt werden, daß das als Ausgangsmaterial dienende Pyrrolderivat beim Erhitzen in Phenylhydrazin teilweise seine Urethan- und Oxymethylgruppe verliert und dann eine Resynthese aus den Bruchstücken erfolgt.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei den Di-Imido-porphyrinen die gleichen wie bei den Mono-Imido-porphyrinen. Ihre Lösungen sind rotviolett gefärbt und zeigen prachtvolle Rotfluorescenz. Die Basizität hat gegenüber den Mono-Imido-porphyrinen abgenommen, sie sind im allgemeinen in 20%iger Salzsäure mit grüner Farbe löslich. Im Sichtbaren ist noch eine Absorptionsbande zu erkennen, dagegen fluorescieren die salzsauren Lösungen nicht mehr.

III. Tetra-Imido-Porphyrine.

Während die Synthese eines Tri-Imido-porphyrins noch nicht gelungen ist, sind Vertreter der Tetra-Imido-porphyrine bekannt, und zwar das Tetra-Imido-ätioporphyrin, das Tetra-Imido-octaphenyl-porphyrin und das Tetra-Imido-octa-(para-nitrophenyl-)porphyrin.

1. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen kommt eine Stickstoffbrücke an Stelle einer Methinbrücke im Porphinsystem dadurch zustande, daß zwei Urethan- bzw. Aminogruppen nach Abspaltung von einem Mol Ammoniak die Brücke zwischen zwei Pyrrolkernen herstellen. Erhärtet wird diese Annahme noch durch die Tatsache, daß 5-Oxy-5′-amino-pyrromethene[1]) sich nicht in Di-Imido-porphyrine überführen lassen.

Es lag deshalb nahe, die Darstellung von Tetra-Imido-porphyrinen aus Pyrrol-2,5-diurethanen zu versuchen. Der Curtiussche Abbau am 3-Methyl-4-äthyl-2,5-dicarbäthoxypyrrol ließ sich ohne Schwierigkeiten bis zum Pyrroldiazid XXXI durchführen[2]). Beim Verkochen dieses Körpers mit absolutem Methanol oder Äthanol entstanden dunkle Öle, aus welchen die entsprechenden Diurethane allerdings nicht isoliert werden konnten. Ebensowenig ließen sich diese Öle in einen Farbstoff überführen. Lediglich beim Verkochen mit Benzylalkohol trat minimale Farbstoffbildung ein[3]).

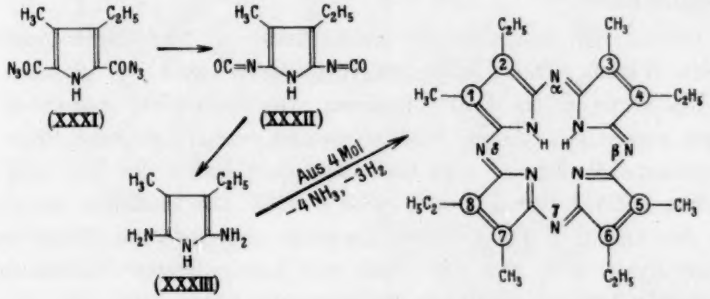
Das 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol-2,5-diisocyanat XXXII ließ sich dagegen aus dem Azid XXXI ohne weiteres darstellen[2]). Beim Verkochen mit Alkoholen entstehen wieder verschmierte Produkte, verseift man aber in alkalischem Medium das Isocyanat XXXII, so beobachtet man nach kurzer Zeit die Abscheidung von violetten Kristallnadeln, deren Analyse das Vorliegen eines Tetra-Imido-ätioporphyrins bestätigte.

Die Verseifung nimmt man zweckmäßig in Pyridin unter Zusatz einer wässerigen Lösung von Tetramethyl-ammoniumhydroxyd vor[3]). Dabei entsteht zunächst das Komplexsalz der Base, welches beim Fraktionieren mit Salzsäure sich leicht in den freien Farbstoff überführen läßt. Alkalien und Erdalkalien bilden recht stabile Komplexsalze, bei deren Zersetzung große Verluste an Farbstoff eintreten. Die Ausbeute an Tetra-Imido-ätioporphyrin ist allerdings recht gering. Aus 5 g Di-isocyanat wurden nur 10 mg Farbstoff erhalten, das ist etwa $^1/_{300}$% der theoretisch möglichen Ausbeute!

Was den Reaktionsverlauf anbelangt, so ist anzunehmen, daß die Farbstoffbildung durch Zusammentritt von vier Mol 3-Methyl-4-äthyl-2,5-diamino-pyrrol (XXXIII) unter Abspaltung von vier Mol

[1]) H. Fischer, H. Reinecke und H. Lichtenwald, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **257** (1939) 189. [2]) H. Fischer und F. Endermann, Liebigs Ann. Chem. **531** (1937) 245. [3]) F. Endermann und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **538** (1939) 183ff.

Ammoniak und sechs Wasserstoffatomen zustande kommt. Das Diaminopyrrol ist übrigens in Form seines Pikrates isoliert worden[1]), die freie Base ist außerordentlich luftempfindlich, und damit wäre auch die minimale Ausbeute an Farbstoff zu erklären.



Tetra-Imido-ätioporphyrin I.

Bei dieser Synthese entstehen natürlich die vier isomeren Tetra-Imido-ätioporphyrine nebeneinander. Der relativ niedere Schmelzpunkt von 262° deutet jedenfalls darauf hin.

Tetra-Imido-ätioporphyrin konnte ich auch noch auf einem anderen Wege darstellen. Gibt man zu Opsopyrrol (3-Methyl-4-äthyl-pyrrol) in Chloroform, das mit gasförmigem Ammoniak gesättigt ist, eine Lösung von Brom in Chloroform, so entsteht unter starker Erwärmung und Abscheidung von Ammoniumbromid ebenfalls ein Gemisch der vier isomeren Tetra-Imido-ätioporphyrine[2]) mit einem Schmelzpunkt von 252° bis 255°. Die Ausbeute an Farbstoff ist auch bei dieser Darstellungsmethode recht schlecht, sie beträgt in immerhin auffallender Übereinstimmung mit der vorhin beschriebenen Methode ebenfalls $^1/_{300}$% der theoretisch möglichen Menge. Das Hauptprodukt dieser Umsetzung ist Methyl-äthyl-maleinimid, das Oxydationsprodukt des Opsopyrrols[3]).

Ob bei dieser Synthese als Zwischenprodukt ein 2,5-Dibrom-3-methyl-4-äthyl-pyrrol, das trotz vieler Bemühungen noch nicht dargestellt werden konnte, oder ein 2-Brom-5-aminoderivat gebildet wird oder ob das Brom einfach dehydrierend wirkt, kann mit Sicher-

[1]) Diss. H. Guggemos, Technische Hochschule München 1938. Liebigs Ann. Chem. **538** (1939) 183. [2]) H. Fischer und F. Endermann, Liebigs Ann. Chem. **531** (1937) 245. [3]) H. Fischer und K. Eismayer, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** (1914) 1826.

heit nicht entschieden werden. Auffallend ist jedenfalls, daß selbst unter solchen Bedingungen (Bromierung in Gegenwart von Ammoniak!) der 16-Ring des Tetra-Imido-porphinsystems noch aufgebaut wird, wieder ein Beweis für die große Bildungstendenz des Porphinsystems.

Tetra-Imido-ätioporphyrin kristallisiert in tiefviolett gefärbten kleinen Nadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei den anderen Imido-porphyrinen. Die tiefviolett gefärbten Lösungen zeigen prachtvolle Rotfluorescenz und ein mehrbandiges Absorptionsspektrum, bei dem besonders eine Bande im Rot und eine im Grün auffällt (Einzelheiten siehe S. 155). Die Basizität hat gegenüber den Di-Imido-porphyrinen abermals abgenommen, Tetra-Imido-ätioporphyrin läßt sich nur noch mit konzentrierter Salzsäure der ätherischen Lösung entziehen. In Salzsäure löst es sich mit smaragdgrüner Farbe, die Lösung fluoresciert nicht und besitzt keine Absorptionsbande mehr. Diese scheint vielmehr ins Ultrarot gewandert zu sein[1]).

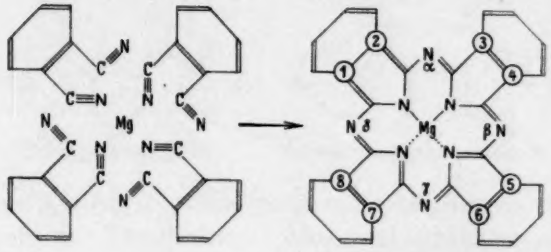
An Komplexsalzen sind bis jetzt das Chlorferri-, das Kupfer- und das Magnesiumkomplexsalz dargestellt worden. Das stabilste ist das Kupferkomplexsalz, das labilste das Magnesiumkomplexsalz, was wiederum die nahe Verwandtschaft des Tetra-Imido-ätioporphyrins mit den normalen Porphyrinen andeutet, deren Magnesiumkomplexsalze ebenfalls recht hinfällig sind. Die von J. H. Helberger[2]) am Magnesium- und Zinkkomplexsalz des Tetrabenzoporphins zuerst beobachtete Luminescenz in schwach siedendem, peroxydhaltigem Tetralin zeigt auch das Magnesiumkomplexsalz des Tetra-Imido-ätioporphyrins.

2. Eine andere Möglichkeit, um zu Tetra-Imido-porphyrinen zu gelangen, besteht im Schmelzen bzw. Erhitzen auf höhere Temperatur gewisser Derivate des Maleinsäuredinitrils. Diese Synthese stellt eine Erweiterung der von R. P. Linstead genauer untersuchten Umsetzung von Phthalsäuredinitril mit zweiwertigen Metallen dar, die zu einer den Tetra-Imido-porphyrinen strukturell nahestehenden Farbstoffklasse, den Phthalocyaninen[3]), führt. Man kann diese im allgemeinen mit sehr guten Ausbeuten an Farbstoff verlaufende Reaktion

[1]) A. Stern und F. Pruckner, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 431. [2]) J. H. Helberger, Naturwiss. **20** (1938) 316. [3]) Vgl. das zusammenfassende Referat in Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **72** (1939) 93.

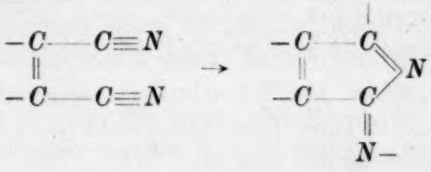
als eine durch ein Metall katalysierte Polymerisation[1]) auffassen, die beim Zusammentritt von vier Mol Phthalsäuredinitril stehen bleibt.

$$4\,C_8H_4N_2 + Me^{II} \rightarrow C_{32}H_{16}N_8Me^{II}.$$



Magnesiumkomplexsalz des Phthalocyanins.

R. P. Linstead hat außer Phthalsäuredinitril zahlreiche Dinitrile von carbo- und heterocyclischen Ringsystemen auf ihre Fähigkeit, „makrocyclische Farbstoffe" zu bilden, untersucht und festgestellt, daß für die Farbstoffbildung Voraussetzung die allgemeine Atomanordnung XXXIV ist, die dem notwendigen Ringschluß nach XXXV zugänglich ist.

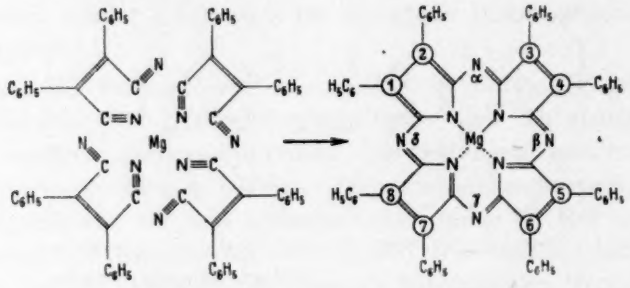
XXXIV.  XXXV.

Interessant ist die Tatsache, daß auch ein 2,3-Dicyanthiophen einen entsprechenden makrocyclischen Farbstoff gab, während in der Pyrrolreihe eine analoge Umsetzung noch nicht verwirklicht werden konnte[2]).

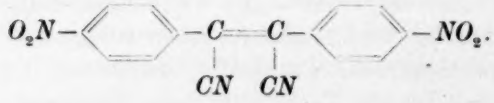
A. H. Cook und R. P. Linstead übertrugen die „Phthalocyaninreaktion" auch auf das Diphenyl-maleinsäuredinitril (XXXVI) und dessen para-Dinitroderivat (XXXVII) und gelangten so über das

[1]) J. H. Helberger, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 207. [2]) H. Fischer und E. Elhardt (Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **257** (1939) 80) beschreiben das 2,3-Dicyan-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol, das die Atomanordnung XXXIV enthält, aber keine „Phthalocyaninreaktion" gibt. Linstead gelang die Synthese eines 2,3-Dicyanpyrrols nicht, an einem 3,4-Dicyanpyrrol, das die geforderte Atomanordnung nicht enthält, konnte er die „Phthalocyaninreaktion" ebenfalls nicht durchführen (Chem. Zbl. **1937** II, 2169).

Magnesiumkomplexsalz nach dem Zersetzen mit Säure zum *Tetra-Imido-octaphenyl-porphyrin* (XXXVIII) bzw. dem *Tetra-Imido-octa-(para-nitrophenyl)-porphyrin*[1]).



XXXVI. XXXVIII.

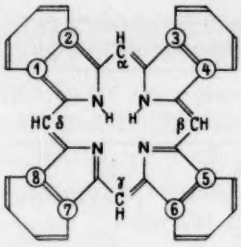
(XXXVII): 

Tetra-Imido-octaphenyl-porphyrin ist in festem Zustand und in Lösung grün gefärbt. Das Absorptionsspektrum zeigt im Sichtbaren eine sehr hohe Rotbande, woraus die grüne Farbe der Substanz und der Lösung gut zu erklären ist. Interessant ist noch die Tatsache, daß nur die Lösung des Tetra-Imido-octaphenyl-porphyrins rot fluoresciert, während beim Tetra-Imido-octa-(para-nitrophenyl)-porphyrin dies nicht mehr der Fall ist.

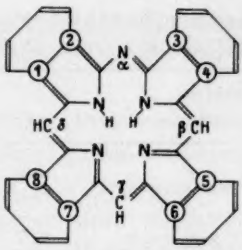
J. H. Helberger gelang als erstem die Darstellung von Tetrabenzoporphinen und Tetrabenzoazaporphinen[2]). Dies sind Farbstoffe, die durch den Austausch der Stickstoffbrücken im Phthalocyanin gegen Methingruppen entstehen. Es entspricht also der Reihe Porphin — Monoimidoporphin — Diimidoporphin — Triimidoporphin — Tetraimidoporphin die Serie Tetrabenzoporphin — Tetrabenzomonoazaporphin — Tetrabenzodiazaporphin — Tetrabenzotriazaporphin — Phthalocyanin.

Die nahe strukturelle Verwandtschaft zwischen normalen Porphyrinen und Imido-porphyrinen einerseits und Tetrabenzoporphinen und Phthalocyanin andererseits kommt besonders in den Absorptions-

[1]) J. chem. Soc. London **1937**, 929. [2]) J. H. Helberger, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 205.



Tetrabenzoporphin.



Tetrabenzo-mono-aza-porphin.

spektren zum Ausdruck. Imido-porphyrine besitzen noch typische Porphyrinspektren. Tetrabenzoporphine und Phthalocyanin zeigen sehr ähnliche Spektren, doch sind ihre Absorptionsbanden weiter ins langwellige Gebiet gerückt. Formal gesehen sind die Hauptbanden des Porphyrinsystems noch zu erkennen, doch sind sie mit anderen Intensitäten wiederzufinden[1]).

IV. Die Absorptionsspektren der Imido-ätioporphyrine und ihrer Kupfer-Komplexsalze.

Die Absorptionsspektren einiger Imido-porphyrine sind von A. Stern und F. Pruckner quantitativ gemessen worden. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen zusammengestellt[2]).

Beim Ersatz einer Methinbrücke des Porphinsystems durch ein tertiäres Stickstoffatom erfährt das 16-atomige Ringsystem einen Zuwachs von einer $C=N$-Gruppe. Vergleicht man die Absorptionsspektren von Ätioporphyrin und *Mono-Imido-ätioporphyrin*[3]), so zeigt sich, daß beide Spektren noch die gleiche Anzahl Banden haben. Die Bandenmaxima sind nur um wenige mμ nach Blau oder Rot verschoben. Grundsätzlich verändert sind jedoch die molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima, was offensichtlich durch den

[1]) A. Stern und F. Pruckner, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 435.
[2]) A. Stern und F. Pruckner, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 420ff.
[3]) Die quantitative Messung wurde mit einem Präparat durchgeführt, das von H. Fischer und W. Friedrich (Liebigs Ann. Chem. **523**, 154) dargestellt worden war. Das Spektrum ist qualitativ identisch mit den von mir dargestellten Mono-Imido-porphyrinen. Die quantitative Messung am α-Mono-Imido-ätioporphyrin IV und $\beta(\delta)$-Mono-Imido-ätioporphyrin II ergab jedoch einen geringen Unterschied in der Intensität der Banden bei gleicher Lage der Maxima (F. Pruckner, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 101).

Tabelle 1. Lage der Bandenmaxima (λ in mμ) und molare Extinktionskoeffizienten (in $\varepsilon \cdot 10^{-4}$). Salzsäureextraktionszahl.

Substanz und Extraktionszahl	Nummer der Absorptionsbande I	Ia	Ib	II	III	IV	V
Ätioporphyrin	619	596	—	566	529	497	—
(3)	0·461	0·234	—	0·648	0·930	1·307	—
Mono-Imido-ätioporphyrin	610	588	—	560	534	501	—
(10)	2·623	0·316	—	0·891	2·400	0·760	—
β, δ-Di-Imido-ätioporphyrin II	620	—	—	569	543	—	—
(20)	4·705	—	—	0·758	2·780	—	—
α, γ-Di-Imido-ätioporphyrin II	619	—	—	(570)	549	—	—
(22)							
asymm. Di-Imido-ätioporphirin[1])	616	(606)	603	—	540	(518)	(482)
	(Minimum)						
(16)	2·367	(1·588)	1·597	—	2·617	(0·850)	(0·353)
Tetra-Imido-ätioporphyrin	624	599	586	573	556	526	517
(40)	8·113	0·958	0·849	1·863	4·732	1·489	1·230

Als Lösungsmittel diente für sämtliche Messungen Pyridin.

Eintritt der neuen $C=N$-Gruppe verursacht ist. Besonders auffallend ist die Zunahme bei der *Bande I* um $2{\cdot}623 - 0{\cdot}461 = \mathbf{2{\cdot}162}$ und bei der Bande III um $2{\cdot}400 - 0{\cdot}930 = 1{\cdot}470$.

Das Spektrum des *β, δ-Di-Imido-ätioporphyrin II*, dessen Grundsystem gegenüber dem des Porphins zwei $C=N$-Gruppen im inneren 16-Ring mehr aufweist, ist im Vergleich zum Mono-Imido-ätioporphyrin nach Rot verschoben. Die Banden Ia und IV sind nicht mehr feststellbar. Der Extinktionskoeffizient der *Bande I* hat abermals einen Zuwachs erfahren, und zwar gegenüber Mono-Imido-ätioporphyrin um $4{\cdot}705 - 2{\cdot}623 = \mathbf{2{\cdot}082}$, gegenüber Ätioporphyrin um $4{\cdot}705 - 0{\cdot}461 = 4{\cdot}244 = 2 \cdot \mathbf{2{\cdot}122}$.

Die Bande III ist ebenfalls erhöht worden. Der Zuwachs beträgt gegenüber Mono-Imido-ätioporphyrin $2{\cdot}780 - 2{\cdot}400 = 0{\cdot}380$, gegenüber Ätioporphyrin $2{\cdot}780 - 0{\cdot}930 = 1{\cdot}850$.

Ein ganz ähnliches Spektrum zeigt auch das *α, γ-Di-Imido-ätioporphyrin II*[2]). Die Bande I ist um etwa 1 bis 2 mμ nach Blau, die Bande III um etwa 6 mμ nach

[1]) F. Pruckner, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 101. [2]) Eine quantitative Messung des Absorptionsspektrums mußte infolge Substanzmangels vorerst zurückgestellt werden.

Rot verschoben, das Spektrum ist gegenüber dem des β, δ-Di-Imido-ätioporphyrins II zusammengedrängt worden. Die Intensitätsverhältnisse der Banden dagegen scheinen ziemlich ähnlich zu sein.

Werden alle vier Methinbrücken des Porphins durch tertiäre Stickstoffatome ersetzt, so liegt das *Tetra-Imido-porphinsystem* vor. Es enthält also gegenüber Porphin vier $C=N$-Gruppen mehr. Charakteristisch sind beim Ätioderivat die beiden stark erhöhten Banden I und III. Der Unterschied im Extinktionskoeffizienten beträgt bei der *Bande I* gegenüber Ätioporphyrin $8{\cdot}113 - 0{\cdot}461 = 7{\cdot}652 = 4 \cdot 1{\cdot}913$, gegenüber Mono-Imido-ätioporphyrin $8{\cdot}113 - 2{\cdot}623 = 5{\cdot}490 = 3 \cdot 1{\cdot}830$ und gegenüber β, δ-Di-Imido-ätioporphyrin II $8{\cdot}113 - 4{\cdot}705 = 3{\cdot}408 = 2 \cdot 1{\cdot}704$.

Die Unterschiede bei der Bande III betragen gegenüber Ätioporphyrin $4{\cdot}732 - 0{\cdot}930 = 3{\cdot}802$, gegenüber Mono-Imido-ätioporphyrin $4{\cdot}732 - 2{\cdot}400 = 2{\cdot}332$ und gegenüber β, δ-Di-Imido-ätioporphyrin II $4{\cdot}732 - 2{\cdot}780 = 1{\cdot}952$.

Als Mittelwert errechnet sich für den *Zuwachs des Extinktionskoeffizienten bei der Bande I pro $C=N$-Gruppe* aus den sechs stark gedruckten Zahlen ein Wert von *1·969*. Der „chromophore Wert" der $C=N$-Gruppe drückt sich nahezu additiv in der Rotbande I beim Mono-Imido-ätioporphyrin, bei den symmetrischen (!) Di-Imido-ätioporphyrinen[1]) und beim Tetra-Imido-ätioporphyrin aus. Für die Bande III konnte noch keine entsprechende Gesetzmäßigkeit gefunden werden.

Auch das Absorptionsspektrum des *unsymmetrischen Di-Imido-ätioporphyrins* (Extraktionszahl 16) ist quantitativ gemessen worden[2]). Sowohl die Form als auch die Intensitäten der Banden I und III haben sich grundlegend geändert. Neben der Bande I (Maximum bei 616 mμ) im Rot ist bei etwa 604 mμ eine zweite Bande angedeutet. Auffallend hoch liegt der Wert des Extinktionskoeffizienten für das Minimum zwischen diesen beiden Banden bei 606 mμ, er beträgt 1·588. Die Hauptbande im Rot bei 616 mμ erreicht nur eine Höhe von 2·367, sie ist also gegenüber Mono-Imido-ätioporphyrin um 0·256, gegenüber β, δ-Di-Imido-ätioporphyrin II um 2·338 und gegenüber Tetra-Imido-ätioporphyrin um 5·746 erniedrigt worden! Die Erhöhung gegenüber der Rotbande des Ätioporphyrins beträgt 1·906.

[1]) Auch der β, δ-Di-Imido-koproporphyrin-II-tetramethylester zeigt ein vollkommen analoges Spektrum (Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 123). [2]) F. Pruckner, loc. cit.

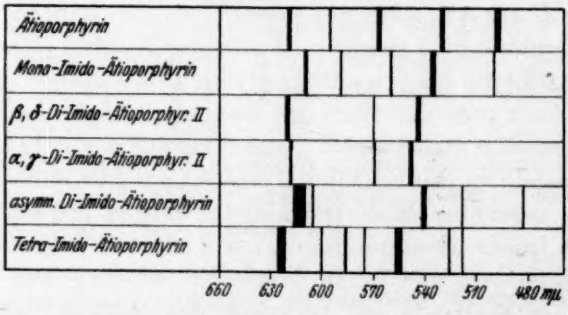
Die Bande III, deren Maximum bei 540 mμ liegt, übertrifft an Höhe sogar die Bande I, und zwar um 0·250. Die Erhöhung gegenüber der Bande III im Ätioporphyrin beträgt 1·687, gegenüber der des Mono-Imido-ätioporphyrins 0·217. Andererseits ist sie um 0·163 gegenüber der Bande III des β,δ-Di-Imido-ätioporphyrins II und um 2·115 gegenüber der Bande III des Tetra-Imido-ätioporphyrins erniedrigt worden.

Hervorzuheben ist noch die besonders auffallende Breite der Bande I im asymmetrischen Di-Imido-ätioporphyrin. Der Typ der Absorptionskurve entspricht eher einem Mono-Imido-ätioporphyrin, dagegen spricht aber das Ergebnis der Analyse[1]). Auch eine Verunreinigung durch ein symmetrisches Di-Imido-ätioporphyrin müßte sich im Spektrum des Mono-Imido-ätioporphyrins anders auswirken. Die Einheitlichkeit der Substanz zeigte sich auch bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd.

Warum bei diesem asymmetrischen Di-Imido-ätioporphyrin die Rotbande I nur knapp die Höhe der Bande I vom Mono-Imido-ätioporphyrin erreicht, obwohl ja auch zwei $C=N$-Gruppen mehr im Porphinring vorhanden sind, kann noch nicht voll erklärt werden. Eine Beantwortung dieser Frage dürfte erst nach der Synthese des Tri-Imido-ätioporphyrins[2]) möglich sein.

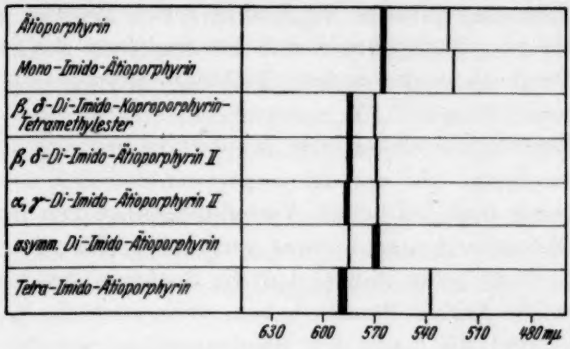
Die beiden folgenden Abbildungen geben die Lage der Absorptionsbanden einiger Imido-porphyrine und ihrer Kupferkomplexsalze im Vergleich zu Ätioporphyrin wieder.

Abb. 1. Absorptionsspektren in Pyridin von



[1]) Liebigs Ann. Chem. **538** (1939) 191. [2]) Die Versuche zur Darstellung dieses Imido-porphyrins mußten aus äußeren Gründen vorerst zurückgestellt werden. Für die Rotbande I nimmt A. Stern (Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 428) einen Extinktionskoeffizienten von etwa 6·8 auf Grund theoretischer Über-

Abb. 2. Absorptionsspektren in Pyridin der Kupferkomplexsalze von



In der nun folgenden Tabelle 2 ist die Lage der Bandenmaxima einiger Kupferkomplexsalze zusammengestellt. Es handelt sich dabei um qualitative Messungen, als Lösungsmittel diente Pyridin.

Tabelle 2. Lage der Bandenmaxima einiger Kupferkomplexsalze.

Substanz	Bande I	Bande II	Bande III	Bande IV
Ätioporphyrin	—	564 (stark)	—	528
Mono-Imido-ätioporphyrin	—	566 (stark)	—	526
β, δ-Di-Imido-ätioporphyrin II	585 (stark)	571	—	—
α, γ-Di-Imido-ätioporphyrin II	587 (stark)	568	—	—
asymm. Di-Imido-ätioporphyrin	586	569 (stark)	—	522
Tetra-Imido-ätioporphyrin	590 (stark)	—	538	—

Charakteristisch für alle Kupferkomplexsalze ist eine starke Absorptionsbande, die bei dem *Tetra-Imido- und den symmetrischen Di-Imido-porphyrinen* zwischen 585 und 590 mμ liegt. Auch beim β, δ-Di-Imido-koproporphyrin-II-tetramethylester zeigt das Kupferkomplexsalz ein analoges Spektrum[1]). Interessant ist, daß sich beim β, δ- und α, γ-Di-Imido-ätioporphyrin II der Unterschied in der Konstitution — die Stickstoffbrücken stehen zwischen Methyl- bzw. Äthylgruppen (vgl. S. 143) — in den Spektren der freien Farbstoffe und ihrer Kupferkomplexsalze bemerkbar macht (vgl. die Tabellen und Abbildungen). Die Hauptabsorptionsbande vom Kupferkomplex-

legungen an, während F. Pruckner (Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 267) einen bedeutend niederen Wert für wahrscheinlich hält.

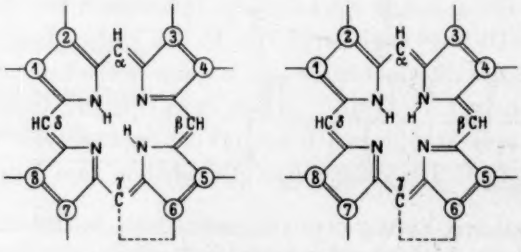
[1]) H. Fischer, H. Haberland und A. Müller, Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 128.

salz des Tetra-Imido-ätioporphyrins liegt im Vergleich mit den anderen Komplexsalzen am weitesten im Rot bei etwa 590 mμ; dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß das Spektrum des freien Farbstoffes im Vergleich zu den anderen Imido-porphyrinen am stärksten nach Rot verschoben ist.

Die Absorptionsspektren der Kupferkomplexsalze des *Mono-Imido-ätioporphyrins und des Ätioporphyrins* sind sich sehr ähnlich, die Hauptbande liegt bei beiden Verbindungen an fast der gleichen Stelle, die Nebenbanden sind etwas verschoben. Dieser nur geringe Unterschied rührt sicher daher, daß die Spektren der freien Farbstoffe die gleiche Anzahl Banden haben, wenn auch die Extinktionskoeffizienten und die Lage der Bandenmaxima verschieden sind. Jedenfalls steht von allen Imido-porphyrinen das Spektrum des Mono-Imido-ätioporphyrins dem des Ätioporphyrins noch am nächsten.

Das auffallendste Absorptionsspektrum zeigt das Kupferkomplexsalz des *asymmetrischen Di-Imido-ätioporphyrins*. Es besitzt ebenfalls zwei Banden, eine bei 569 und eine bei 586 mμ, doch sind die Intensitätsverhältnisse gerade umgekehrt. Die beiden möglichen Grundgerüste der Di-Imido-porphyrine, d. h. der symmetrische und asymmetrische Typ, lassen sich also spektroskopisch leicht unterscheiden.

Von A. Stern und Mitarbeitern[1]) sind zahlreiche quantitative Messungen von Absorptionsspektren der Porphyrine und Chlorine durchgeführt worden mit dem Ziel, die „Feinstruktur" dieser Farbstoffe aufzuklären. Stern kam schließlich zu einer Formulierung, bei der die Iminwasserstoffe an gegenüberliegenden Stickstoffatomen angeordnet sind (XXXIX). Mit den chemischen Befunden war aber auch Formel XL, bei der die Iminwasserstoffe an benachbarten Stickstoffatomen angenommen werden, in Einklang zu bringen.



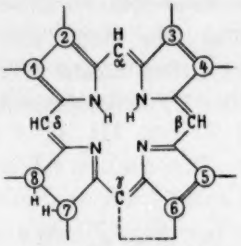
XXXIX. Porphinsystem. XL.

[1]) H. Fischer, Die Chemie des Pyrrols II/1, S. 579ff. und II/2, S. 338ff.

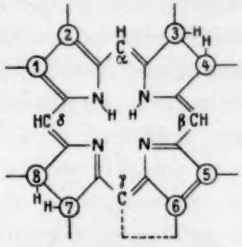
Beide Formulierungen enthalten elf Doppelbindungen. Prinzipiell sind auch noch andere Anordnungen der Doppelbindungen möglich, doch läßt sich an Hand der Formeln XXXIX und XL der Übergang in das Chlorin- oder Dihydroporphinsystem XLI und in das Bacterio- oder Dihydrochlorinsystem XLII ohne Schwierigkeiten ableiten, insbesondere ist eine Umlagerung der Doppelbindungen nicht nötig.

Das Chlorinsystem entsteht durch Hydrierung der $C=C$-Doppelbindung in der 7,8-Stellung des Porphinsystems[1]), das Bacteriosystem durch Hydrierung der $C=C$-Doppelbindung in der 3,4-Stellung des Chlorinsystems[1]).

Der isocyclische Ring läßt sich in allen drei Systemen ohne weiteres eingliedern (punktierte Linien). Die folgenden Formeln für das Chlorin- und Bacteriosystem leiten sich von XL ab.



Chlorinsystem XLI
(10 Doppelbindungen).



Bacteriosystem XLII
(9 Doppelbindungen).

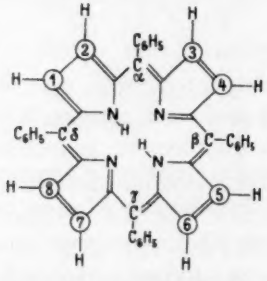
Ich habe für die in dieser Arbeit zitierten Formeln der Porphyrine und Imido-porphyrine die Formulierung XL zugrunde gelegt.

Vor kurzem beschrieb P. Rothemund die Synthese eines $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-Tetraphenylporphins, dargestellt aus Pyrrol, Benzaldehyd und Pyridin bei höherer Temperatur unter Druck[2]). Neben einem Farbstoff mit der Salzsäurezahl 13·5 beobachtete er noch einen zweiten mit der Salzsäurezahl 8·5, wenn Pyrrol, Benzaldehyd und Pyridin in Gegenwart von Methanol mehrere Tage unter Rückfluß gekocht werden. Analysen liegen bis jetzt nur von dem Porphyrin mit der höheren Salzsäurezahl vor. An Stelle von Benzaldehyd können auch andere Aldehyde verwendet werden, es entstehen dann Porphyrine mit entsprechend anderen Resten an den Methinbrücken.

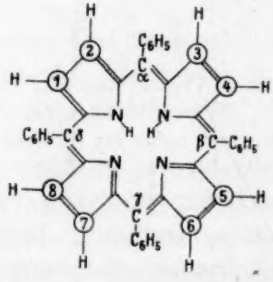
[1]) H. Fischer, Die Chemie des Pyrrols II/2, S. 23ff. und 305ff.
[2]) P. Rothemund, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 267.

ROTHEMUND diskutiert für diese beiden Farbstoffe mit verschiedener Salzsäurezahl die tautomeren Formeln XLIII und XLIV, denen also die schon erwähnten Grundsysteme XXXIX und XL zugrunde liegen.

Inzwischen sind von H. V. KNORR und V. M. ALBERS[1]) die Absorptionsspektren dieses Tetraphenylporphins bzw. Tetraphenylisoporphins quantitativ gemessen worden. Beide Spektren zeigen einen fast gleichen Verlauf der Absorptionskurve. Das Isoporphinderivat mit der niederen Salzsäurezahl besitzt auch die kleineren Extinktionskoeffizienten. Da von diesem Körper noch keine Analyse vorliegt, können auch keine bestimmten Aussagen gemacht werden. Nicht ausgeschlossen wäre, daß die Erniedrigung der Absorptionsbanden beim Isokörper durch die Beimengung eines Körpers unbekannter Konstitution hervorgerufen ist. Erfahrungsgemäß gehen beim Fraktionieren von Porphyrinen über Äther/Salzsäure mitunter Verunreinigungen mit in die Salzsäure, die erst durch mehrfaches Fraktionieren entfernt werden können. Oft lassen sich solche Verunreinigungen erst durch wiederholtes Umkristallisieren oder Chromatographieren entfernen.



XLIII. Tetraphenylporphin.



XLIV. Tetraphenylisoporphin.

Eine andere Möglichkeit, Einzelheiten in der Struktur eines Moleküls zu ermitteln, ist die Beugung von Röntgen- oder Elektronenstrahlen am Kristall. Da eine gewöhnliche LAUE-Aufnahme aber die Lage der Wasserstoffatome nicht mitliefert, ist es hier nötig, eine Drehkristallaufnahme mit GEIGERschem Spitzenzähler durchzuführen, die zunächst schon große Kristalle erfordert und außerdem erst durch langwierige Rechenarbeit (FOURIER-Analyse) zu dem gewünschten

[1]) H. V. KNORR und V. M. ALBERS, J. chem. Physics **1941**, 197.

Resultat, nämlich dem Schichtliniendiagramm der Elektronendichten führt.

Am Phthalocyanin, das strukturell dem Tetra-Imido-ätioporphyrin nahesteht, und einem Metallkomplexsalz ließ sich eine entsprechende Analyse erfolgreich durchführen[1]). Die günstigen Symmetrieverhältnisse im Phthalocyaninmolekül vereinfachen bei einer solchen Analyse natürlich die Auswertung.

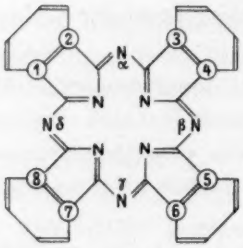
An der metallfreien Verbindung konnte der Nachweis erbracht werden, daß die beiden Iminwasserstoffe im Innern des 16-Ringes nicht fixiert sind, sondern je ein Wasserstoffatom gleichzeitig zwei Stickstoffatomen zuzuordnen ist, wodurch eine geringe Verzerrung des in einer Ebene liegenden Moleküls hervorgerufen wird[2]). Außerdem fand man für die Abstände zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen des inneren 16-Ringes einen Wert von $1{\cdot}34 \pm 0{\cdot}03$ Å, jedenfalls nicht die Abstände, die man beim Vorliegen echter olefinischer Doppelbindungen (normaler Abstand 1·33 Å) bzw. einfacher Bindungen (normaler Abstand 1·54 Å) zu erwarten hätte. Die Abstände zwischen den α- und β-ständigen Kohlenstoffatomen der Pyrrolkerne I, II, III und IV fand man zu $1{\cdot}49 \pm 0{\cdot}03$ Å, d. h. den Atomabstand der einfachen $C-C$-Bindung. Die Atomabstände innerhalb der vier an das Tetra-Imido-porphinsystem angegliederten Benzolkerne waren gleich und betrugen 1·39 Å, man fand also den gleichen Abstand wie im Benzolring.

Beim Metallkomplexsalz ergab sich eine vollkommene Symmetrie, die beim metallfreien Farbstoff beobachtete Verzerrung des Moleküls ist verschwunden. Das Metall ist innerhalb des 16-Ringes zentral angeordnet.

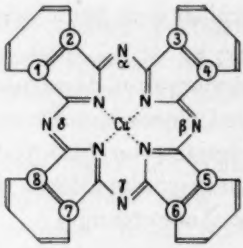
Auf Grund dieser Feststellungen diskutierte LINSTEAD für Phthalocyanin unter anderem die folgende Formel (XLV)[3]) (S. 162).

Diese Formulierung zeigt vier Benzolkerne, die durch einfache $C-C$-Bindungen an den inneren 16-Ring angeschlossen sind, der seinerseits ebenfalls als ein aromatisches System aufzufassen ist, weil in ihm genau wie im Benzolring einfache und doppelte Bindungen

[1]) J. M. ROBERTSON, J. chem. Soc. London **1935**, 615; **1936**, 1195. R. P. LINSTEAD und J. M. ROBERTSON, J. chem. Soc. London **1936**, 1736. [2]) Den ebenen Bau des Moleküls erkennt man gut bei der Konstruktion des Modells mit dem Modellbaukasten nach Dr. W. SIEDEL. [3]) LINSTEAD, J. chem. Soc. London **1935**, 617ff.



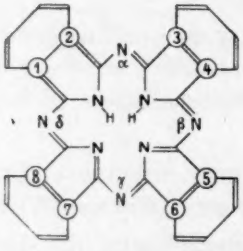
XLV.



XLVI.

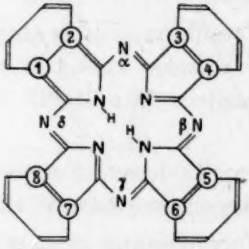
abwechselnd vorhanden sind. Gegen diese Formel macht aber LINSTEAD selbst den Einwand, daß die beiden Iminwasserstoffe „nicht definiert gebunden" untergebracht werden können. Bei der Formulierung des Komplexsalzes (XLVI) müßte das zentral gelegene Metallatom im Innern des 16-Ringes durch vier Nebenvalenzen gebunden sein.

Nimmt man die Iminwasserstoffe fixiert an, dann ist einer der vier angegliederten Benzolkerne orthochinoid zu formulieren. Die beiden folgenden Formeln XLVII und XLVIII zeigen zwei Möglichkeiten für die Anordnung der Iminwasserstoffe, einmal an benachbarten, das andere Mal an gegenüberliegenden Stickstoffatomen. Beiden Formulierungen liegen letzten Endes die für das Porphin schon diskutierten Grundgerüste XXXIX und XL zugrunde.



XLVII.

Phthalocyanin.



XLVIII.

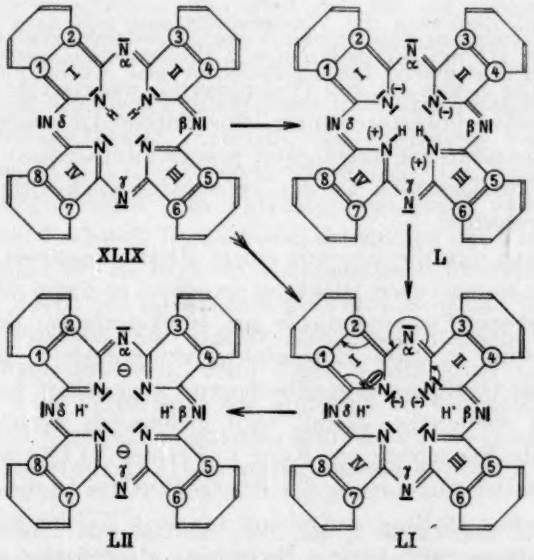
Obwohl diese Phthalocyaninformeln mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse nicht in Einklang zu bringen sind, schreibt LINSTEAD doch immer wieder fixierte Iminwasserstoffe, wobei er das Grundgerüst XLVIII bevorzugt[1]).

[1]) Als neueste Veröffentlichung war mir die im J. chem. Soc. London 1940, 1080 erschienene Abhandlung zugänglich.

Man kennt bis heute keine Konstitutionsformel für das Phthalocyanin, die sowohl den chemischen als auch physikalischen Untersuchungsergebnissen gerecht wird. Bei sinngemäßer Anwendung der neueren Anschauungen über Elektronenmesomerie in organischen Molekülen läßt sich jedoch eine Formel entwickeln, die den soeben geschilderten Verhältnissen gerecht wird.

Voraussetzung für die Ableitung der neuen Formel ist das Einsetzen der einsamen Elektronenpaare[1]) an den Stickstoffatomen im Phthalocyanin. Um diese besser kenntlich zu machen, sind in den folgenden Formeln die einsamen Elektronenpaare durch dicke Striche wiedergegeben.

Die sich an den $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-Stickstoffbrücken befindenden Elektronenpaare bleiben vorerst außer Betracht.



Formel XLIX zeigt noch einmal die alte Schreibweise mit festliegenden Doppelbindungen, ergänzt durch die einsamen Elektronenpaare an den acht Stickstoffatomen. Die Kerne I und II verkörpern den „sauren", die Kerne III und IV den „basischen" Charakter des Gesamtmoleküls. Die Iminwasserstoffe an den Kernen I und II

[1]) Eugen Müller, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie. Berlin: Julius Springer 1940. S. 82ff.

reagieren mit GRIGNARD-Verbindungen und lassen sich durch Metalle ersetzen. Basische Eigenschaften besitzt Phthalocyanin nicht, der saure Charakter überwiegt, was sich in der leichten Bildung der Komplexsalze äußert.

Wir stellen uns nun zunächst eine „innere Salzbildung" zwischen je einem sauren und einem basischen Kern vor. Dann ergibt sich die Formulierung L. Die Iminwasserstoffe wandern also vom Kern I bzw. II zum Kern IV bzw. III. Die einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen der Kerne III und IV „richten sich auf" und binden die Iminwasserstoffe. Die Stickstoffatome bleiben dreiwertig, werden aber „vierbindig" wie in den Ammoniumverbindungen. Die Wanderung der Iminwasserstoffe hat weiter zur Folge, daß die Stickstoffatome der Kerne I und II negativ einwertig und die der Kerne III und IV positiv einwertig werden.

Entfernt man nun die Wasserstoffatome aus dem Ammoniumion am Kern III und IV in Form von Protonen, so werden die Stickstoffatome der Kerne III und IV nullwertig, während die der Kerne I und II negativ einwertig bleiben, was Formel LI wiedergibt. Diese beiden Stickstoffatome tragen jetzt jeweils zwei einsame Elektronenpaare, und infolgedessen ist das betreffende Stickstoffatom negativ einwertig geworden.

Läßt man nun die vier mit einem Pfeil versehenen Elektronenpaare in der angegebenen Richtung wandern, so bleibt das mit einem Kreis umgebene Elektronenpaar am Stickstoffatom des Kernes I übrig. Es wird in zwei Einzelelektronen aufgelöst, die ihrerseits innerhalb des 16-Ringes gegenüberliegend angeordnet werden, wie es Formel LII wiedergibt. Damit wird gleichzeitig erreicht, daß der orthochinoide Benzolring am Kern I (Formel XLIX) benzoid wird, was auch bei der Auswertung der Röntgenanalyse beobachtet worden war. Der innere 16-Ring, aufgebaut aus acht Kohlenstoff- und acht Stickstoffatomen, zeigt wie ein Benzolring abwechselnd einfache und doppelte Bindungen, kann also für sich ebenfalls als ein „aromatisches System" aufgefaßt werden, was LINSTEAD schon früher ausgesprochen hatte[1]). Lediglich die Anordnung der Protonen und der beiden Elektronen innerhalb des 16-Ringes ist willkürlich, doch möchte ich annehmen, daß der Formulierung LII der Vorzug zu geben ist, was auch wieder mit dem Schichtliniendiagramm der Elektronendichte

[1]) LINSTEAD, J. chem. Soc. London **1935**, 617ff.

übereinstimmt. Eine Anhäufung gleicher Ladungen auf je einer Hälfte innerhalb des 16-Ringes scheint doch weniger wahrscheinlich zu sein[1]).

Formel LI läßt sich übrigens auch direkt aus Formel XLIX ableiten. Ebensogut kann man zu Formel LII gelangen, wenn man von der Phthalocyaninformel XLVIII mit gegenüberliegenden Iminwasserstoffen ausgeht.

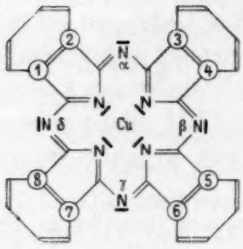
Die Bildung eines Komplexsalzes aus dem freien Farbstoff mit einem Salz gibt die folgende Gleichung wieder:

$$(\text{„makrocyclisches Grundgerüst“} + 2\,H^+ + 2\ominus) + Me^{2+}X^{2-}$$
$$= \text{Phthalocyanin}$$
$$\longrightarrow 2\,H^+X^- + (Me + \text{„makrocyclisches Grundgerüst“})$$
$$= \text{Metallkomplexsalz des Phthalocyanins.}$$

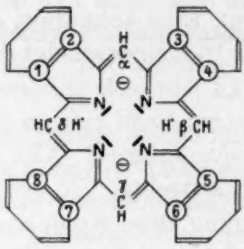
Der negativ geladene Säurerest des bei der Umsetzung zum Komplexsalz verwendeten Salzes vereinigt sich mit den beiden Protonen zu einer Säure. Das zweifach positiv geladene Metallion vereinigt sich mit den beiden Elektronen und wird infolgedessen zum Atom. Nebenvalenzkräfte innerhalb des 16-Ringes verleihen den Komplexsalzen (LIII) eine besondere Stabilität. Die Röntgenanalyse des Metallkomplexsalzes vom Phthalocyanin zeigte außerdem, daß die beim freien Farbstoff beobachtete Verzerrung des Moleküls nicht mehr vorhanden ist. Es liegt ein vollkommen symmetrisch gebautes Molekül vor, durch das Metallatom geht senkrecht zur Molekülebene eine Symmetrieachse. Die beiden Elektronen müssen also in das Metallion eingetreten sein, denn sonst müßte auch beim Metallkomplexsalz eine Verzerrung des Moleküls zu beobachten gewesen sein. Die neue Phthalocyaninformel LII wird also den Ergebnissen der Röntgenanalyse vollkommen gerecht.

---

[1]) Diskutierbar wäre natürlich auch, daß je ein Elektron sich mit einem Proton zum Wasserstoffatom vereinigt. Diese Auffassung als „Wasserstoffkomplexverbindung“ wäre allerdings schlecht in Einklang zu bringen mit den chemischen Befunden bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Phthalocyanine, Porphyrine und Chlorine (vgl. S. 164), zumal meines Wissens auch über die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf GRIGNARD-Verbindungen noch nichts bekannt ist. Ein prinzipieller Unterschied zwischen dem metallfreien Farbstoff und den Metallkomplexsalzen dürfte dann eigentlich nicht bestehen. Aber auch der Ersatz der Wasserstoffe durch einwertige Metalle, z. B. Alkalimetalle, bringt eine grundlegende Änderung der Absorptionsspektren mit sich, und auch aus diesem Grunde halte ich die Formulierung LII für die wahrscheinlichste.



LIII.
Phthalocyaninkomplexsalz.

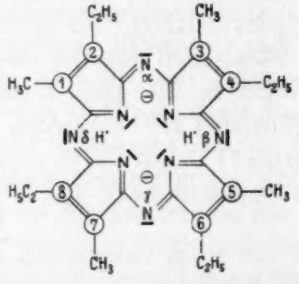


LIV.
Tetrabenzoporphin.

Die entsprechende neue Formel für das *Tetrabenzoporphin*[1]) wird durch die Formulierung LIV wiedergegeben. An die Stelle von vier Stickstoffbrücken treten in diesem Falle vier Methingruppen.

Eine Verallgemeinerung dieser Anschauungen auf alle „makrocyclischen Farbstoffe" liegt nahe und wird von LINSTEAD auch für die Porphyrine auf Grund der relativen Ähnlichkeit der Spektren von Phthalocyanin und Porphyrinderivaten gezogen[2]).

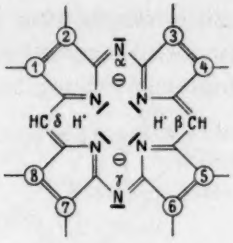
Dem Phthalocyanin steht hinsichtlich seiner Konstitution das *Tetra-Imido-ätioporphyrin* am nächsten. Der freie Farbstoff und das Kupferkomplexsalz wären durch die Formeln LV und LVI wiederzugeben.



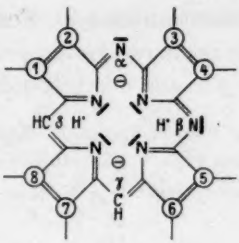
LV. Tetra-Imido-ätioporphyrin. LVI.

Ganz entsprechend wären dann die *Di-Imido-porphyrine* zu formulieren. Die auf S. 138 wiedergegebenen Formeln für ein „symmetrisches" und ein „unsymmetrisches" Di-Imido-porphyrin müßten nunmehr folgendermaßen geschrieben werden (LVII und LVIII).

[1]) J. H. HELBERGER, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 205. R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. London **1940**, 1080. [2]) LINSTEAD, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) 72 (1939) 102.

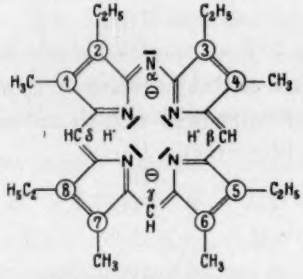


LVII.
„Symmetrisches"
Di-Imido-porphyrin.

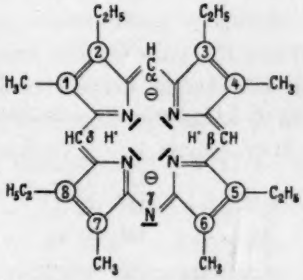


LVIII.
„Unsymmetrisches"
Di-Imido-porphyrin.

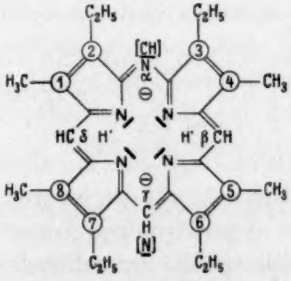
Die *Mono - Imido - ätioporphyrine* wären folgendermaßen zu schreiben:



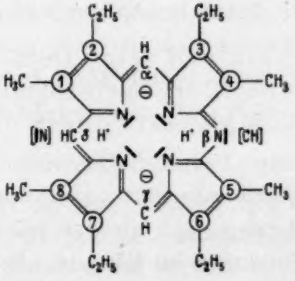
LIX. α-Mono-Imido-ätioporphyrin IV (S. 137).



LX. γ-Mono-Imido-ätioporphyrin IV (S. 135).



LXI. α(γ)-Mono-Imido-ätioporphyrin II (S. 137).



LXII. β(δ)-Mono-Imido-ätioporphyrin II (S. 136).

Bei Anwendung der neuen Porphyrinformeln auf die Mono-Imido-porphyrine LXI und LXII erkennt man, daß ein einheitlicher Farbstoff vorliegen muß, während nach der alten Auffassung ein

Gemisch zweier tautomerer Formen zu erwarten wäre (vgl. S. 136). Die Zahl der isomeren Imido-porphyrine wird demnach erheblich eingeschränkt, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Es lassen sich 10 isomere Mono-Imido-ätioporphyrine von den vier Ätioporphyrinen (vgl. S. 135) ableiten[1]), nämlich

vom	Ätioporphyrin	I	1	Mono-Imido-ätioporphyrin			I,
„	„	II	2	„	„	„	II (LXI und LXII),
„	„	III	4	„	„	„	III,
„	„	IV	3	„	„	„	IV (LIX und LX).

Das dritte Isomere, das $\beta(\delta)$-Mono-Imido-ätioporphyrin IV ist noch nicht bekannt.

Von den Di-Imido-porphyrinen des symmetrischen Typs gibt es im ganzen sieben isomere Ätioderivate, denn es leiten sich ab

vom	Ätioporphyrin	I	1	Di-Imido-ätioporphyrin			I,
„	„	II	2	„	„	„	II (XX und XII),
„	„	III	2	„	„	„	III,
„	„	IV	2	„	„	„	IV.

Von den Di-Imido-porphyrinen des unsymmetrischen Typs müßten acht isomere Ätioderivate existieren, denn es leiten sich ab

vom	Ätioporphyrin	I	1	Di-Imido-ätioporphyrin			I,
„	„	II	1	„	„	„	II,
„	„	III	4	„	„	„	III,
„	„	IV	2	„	„	„	IV.

Über die Anordnung der Substituenten in dem Di-Imido-ätioporphyrin XXIX bzw. XXX (vgl. auch S. 147) können keine bestimmten Aussagen gemacht werden.

Bei den Tri-Imido-porphyrinen müßten zehn isomere Ätioderivate existieren, nämlich die gleichen wie bei den Mono-Imido-porphyrinen.

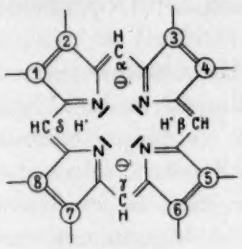
Bei den Tetra-Imido-porphyrinen sind nur vier Ätioderivate möglich.

Porphin und seine Derivate wären nunmehr durch die allgemeine Porphyrinformel LXIII wiederzugeben, ein Kupferkomplexsalz durch die Formel LXIV.

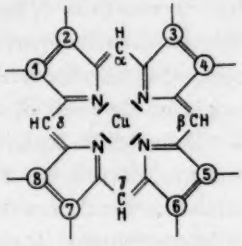
Die neue Porphyrinformel enthält im Gegensatz zur alten (S. 158) zwölf Doppelbindungen; davon entfallen acht auf den inneren 16-Ring. Die Forderung nach einer möglichst symmetrischen Anordnung der Doppelbindungen im Ring ist ebenfalls erfüllt. Es treffen immer vier Doppelbindungen auf jede Molekülhälfte, wenn eine Symmetrieebene durch zwei gegenüberliegende Methinbrücken oder Stickstoffatome gelegt wird. Bei der alten Formel, welche elf Doppelbindungen enthält, war in dieser Beziehung eine Unsymmetrie vorhanden, die eine

[1]) Vgl. dagegen Liebigs Ann. Chem. 538 (1939) 173, 180.

Molekülhälfte enthielt vier, die andere dagegen immer nur zwei Doppelbindungen[1]).



LXIII.
Porphyringerüst.



LXIV.
Porphyrinkomplexsalz.

Die beiden Iminwasserstoffe der alten Formel sind jetzt zwei Protonen. Wie die Wasserstoffionen einer Säure reagieren sie mit GRIGNARD-Verbindungen und können durch eine ZEREWITINOFF-Bestimmung quantitativ erfaßt werden[2]). Dabei müßte, entsprechend den folgenden Gleichungen, das Magnesiumkomplexsalz entstehen[3]).

a) Porphyrin = makrocyclisches Grundgerüst $+ 2\,H^+ + 2\,\ominus$.

b) $2\,H^+ + 2\ominus + 2\,CH_3{-}Mg{-}J = 2\,CH_4 + 2\ominus + 2\,(Mg{-}J)^+$.

c) $2\,(Mg{-}J)^+ = MgJ_2 + Mg^{2+}$. d) $Mg^{2+} + 2\ominus = Mg$.

e) Mg + makrocyclisches Grundgerüst = Magnesiumkomplexsalz des betreffenden Porphyrins.

Mit diesem Reaktionsmechanismus kann gut erklärt werden, daß sämtliche Versuche am Phthalocyanin oder einem Porphyrin fehlschlagen mußten, die zum Ziele hatten, die „Iminwasserstoffe" mit Hilfe einer GRIGNARD-Verbindung und Methyljodid gegen Methylreste auszutauschen, weil ein Zwischenprodukt der Formulierung $=N{-}Mg{-}J$ nicht entstehen kann[4]).

[1]) F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 269. [2]) H. FISCHER, Die Chemie des Pyrrols II/2, S. 337. [3]) Die Magnesiumkomplexsalze werden in absoluter pyridinischer Lösung durch Versetzen mit einer durch absoluten Alkohol zersetzten GRIGNARD-Lösung unter Stickstoff dargestellt (H. FISCHER und G. SPIELBERGER, Liebigs Ann. Chem. **510** (1934) 163). [4]) Bei der Umsetzung von Phthalsäuredinitril mit GRIGNARD-Verbindungen soll nach Angaben eines I.G.-Patentes (Chem. Zbl. **1938 I**, 3390) über ein Zwischenprodukt der Zusammensetzung $4\,C_6H_4(CN)_2 + 2\,CH_3 + CH_3Mg^+ + 1$ Mol Chinolin (zugesetzt bei der Aufarbeitung) und anschließender Zersetzung mit Schwefelsäure ein Farbstoff entstehen, dem die Konstitution eines Dimethylphthalocyanins zugeschrieben wird.

Die Bildung der übrigen Komplexsalze läßt sich bei den Porphyrinen genau so deuten wie beim Phthalocyanin (vgl. S. 165). Auch in der Porphyrinreihe müßte man also diese Verbindungsklasse als Metallatomkomplexe auffassen.

Erfahrungsgemäß sind nun die Magnesiumkomplexsalze sowohl beim Phthalocyanin als auch in der Porphyrin- und Chlorophyllreihe sehr labil, das Metall läßt sich durch verdünnte Säuren leicht entfernen. Stabiler sind bereits die Zinksalze, dann folgen die Eisensalze. Bei letzteren ist ein deutlicher Unterschied in der Stabilität zu bemerken, je nachdem, ob es sich um Komplexsalze mit zwei- oder dreiwertigem Eisen handelt. Das zweiwertige Eisen läßt sich außerordentlich leicht eliminieren im Gegensatz zu den Komplexsalzen mit dreiwertigem Eisen[1]). Die Kupferkomplexsalze sind im allgemeinen sehr stabil, meist läßt sich das Metall ohne Zerstörung des Gesamtmoleküls gar nicht mehr entfernen. Bei katalytischen Hydrierungen erhält man oft als Nebenprodukt Komplexsalze des betreffenden Metalles, das als Katalysator diente. Diese Körper sind ebenfalls durch enorme Stabilität ausgezeichnet.

Die Auffassung der Metallkomplexsalze als Metallatom-Komplexverbindungen erhält damit eine weitere Stütze, weil die Stabilität der Metallkomplexsalze der Reihenfolge entspricht, in welcher die Metalle in der Spannungsreihe stehen.

Die Absorptionsspektren der Metallkomplexsalze sind im allgemeinen relativ einfach gebaut, meist beobachtet man eine starke und eine schwächere Bande. Eine Ausnahme machen die Magnesiumkomplexsalze, die oft ein mehrbandiges Spektrum zeigen. Auch fluorescieren ihre Lösungen prachtvoll rot im Gegensatz zu den anderen Metallkomplexsalzen. Basische Eigenschaften besitzen die Metallkomplexsalze nicht; in konzentrierter Schwefelsäure sind sie löslich, sofern sie nicht dabei zerlegt werden, und können durch Verdünnen der Lösungen mit Eiswasser wieder ausgefällt werden. Dies gilt insbesondere für die Kupferkomplexsalze und hier wieder besonders für die Imido-porphyrine und Phthalocyanine.

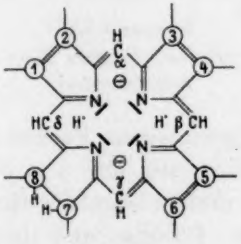
Die normalen Porphyrine und auch die Imido-porphyrine lösen sich in Salzsäure bestimmter Konzentration (Salzsäurezahl, Extraktionszahl). Als Sitz der basischen Eigenschaften im Porphyrinsystem werden in der alten Formulierung (S. 158) die beiden Pyrroleninkerne

[1]) H. Fischer, Die Chemie des Pyrrols II/1, S. 602ff.

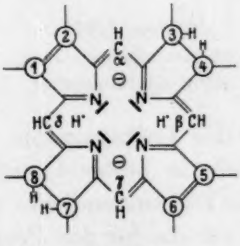
angesehen, und es ist auch in einigen Fällen gelungen, sowohl die Monosalzstufe („saurer Spektraltyp I") als auch die Disalzstufe („saurer Spektraltyp II") darzustellen[1]). Auffallend ist, daß bei den Imido-porphyrinen die Basizität abnimmt, obwohl tertiäre Stickstoffatome an die Stelle von Methinbrücken getreten sind. Die geringsten basischen Eigenschaften besitzt das Tetra-Imido-ätioporphyrin und beim Phthalocyanin sind sie überhaupt nicht mehr festzustellen, eine Tatsache, die auch durch die neue Formulierung nicht restlos geklärt werden kann, weshalb von der Aufstellung einer Formel für Porphyrinhydrochloride vorerst Abstand genommen werden soll.

Beim Übergang vom Porphin (LXIII) ins Chlorin- und Bacteriochlorinsystem durch Aufnahme von zwei bzw. vier Wasserstoffatomen an der Doppelbindung der Kohlenstoffatome 7·8 bzw. 3·4 und 7·8 wird der innere 16-Ring, der als Hauptträger der Absorption und Fluorescenz schon öfters angesehen wurde, in seiner Grundstruktur überhaupt nicht berührt. Dagegen ist man gezwungen, Umlagerungen der Bindungen anzunehmen, wenn man den Übergang vom Porphin in Chlorin und weiter in Bacteriochlorin mit der alten Porphinformel erklären will.

Unter Zugrundelegung der Porphinformel LXIII (S. 169) wäre das Chlorin- und Bacteriochlorinsystem durch die Formulierungen LXV und LXVI wiederzugeben.



LXV.
Chlorinsystem.



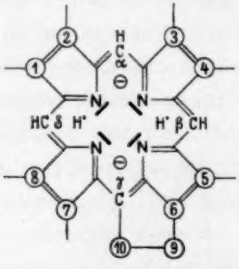
LXVI.
Bacteriochlorinsystem.

Bei der Konstruktion des Modells[2]) ergibt sich, daß das „makrocyclische" Grundgerüst LXIII (S. 169) ohne Schwierigkeiten aufgebaut werden kann. Im Modell herrschen keine abnormen Spannungsverhältnisse. Das gleiche gilt auch für das Chlorin- und Bacterio-

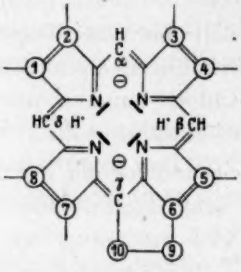
[1]) H. Fischer, Die Chemie des Pyrrols II/1, S. 585ff. A. Treibs, Liebigs Ann. Chem. **476** (1929) 13. [2]) Modellbaukasten nach Dr. W. Siedel.

chlorinsystem. Auffallend ist in diesen Systemen beim Kern IV bzw. den Kernen IV und II eine gewisse Beweglichkeit insofern, als ein „Umschnappen" der Kohlenstoffatome 7 und 8 in zwei verschiedene Lagen möglich ist.

Hängt man nun den isocyclischen Ring vom γ-Kohlenstoffatom zum Kohlenstoffatom 6 noch an, dann tritt unter Zugrundelegung des Grundsystems LXIII eine Spannung im Gesamtmolekül auf. Diese verschwindet aber, wenn das Grundsystem LXVII angenommen wird. Beide Grundsysteme unterscheiden sich lediglich dadurch, daß die Doppelbindungen innerhalb des 16-Ringes je eine Stelle weitergerückt sind. Dann enthält nämlich der isocyclische Ring keine Doppelbindung mehr. Auch bei den früher diskutierten Formeln traten bei der Konstruktion der Modelle Spannungen auf, wenn der isocyclische Ring eine Doppelbindung enthielt[1]).



System LXIII
mit isocyclischem Ring,
nicht spannungsfrei.



System LXVII
mit isocyclischem Ring,
spannungsfrei.

Die für das Phthalocyanin vorgeschlagene Formel LII (S. 163) steht jedenfalls in bester Übereinstimmung mit dem Schichtliniendiagramm der Elektronendichte und erklärt ebenfalls alle chemischen Reaktionen. Ob die für das Porphin-, Chlorin- und Bacteriochlorinsystem angegebenen Formeln zu Recht bestehen, müssen erst weitere Untersuchungen beweisen. Immerhin wäre denkbar, daß Porphinderivate mit gleichen oder gleichberechtigten β-ständigen Substituenten einen weitgehenden Ausgleich der Doppelbindungen innerhalb des Gesamtmoleküls ähnlich wie im Phthalocyanin zulassen. Als solche Substituenten kann man Alkylgruppen und wohl auch Essig- und Propionsäurereste ansehen, da letztere im allgemeinen keine oder nur

[1]) H. Fischer, Die Chemie des Pyrrols II/2, S. 23.

geringe spektroskopische Effekte gegenüber Alkylgruppen bewirken. Wenn dagegen Substituenten, die „einsame Elektronenpaare" enthalten — z. B. die Reste $H-\underline{O}-C-$, $H-\underset{\|}{\overset{O}{C}}-$, $CH_3-\underset{\|}{\overset{O}{C}}-$, $|N\equiv C-$,

Halogene u. a. —, vorhanden sind, kann der Umlauf der Elektronen irgendwie beeinflußt werden, was in der Porphyrin- und Chlorinreihe zu den bekannten spektroskopischen Veränderungen führt[1]). Eine definitive Entscheidung über die Frage, ob auch diese Systeme die gleiche oder ähnliche „Feinstruktur" wie das Phthalocyanin besitzen, kann erst gefällt werden, wenn es gelingt, auch in der Porphyrin- und Chlorinreihe entsprechende Röntgenanalysen durchzuführen.

Natürlich bleiben diese Betrachtungen mehr oder weniger qualitativer Natur, womit aber für den Organiker schon viel gewonnen ist. Eine quantenmechanische oder quantitative Berechnung auf der Grundlage der HÜCKELschen Theorie führt bei großen Molekülen bis jetzt immer noch auf unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten.

[1]) H. FISCHER, Die Chemie des Pyrrols II/1, S. 579ff.

München, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Über die Abweichung des Äquivalenzvolumens von dem Umschlagsvolumen bei den potentiometrischen Titrationen.

II. Mitteilung[1]).

Von

I. G. Murgulescu und C. Drăgulescu.

(Eingegangen am 19. 9. 41.)

Die in der I. Mitteilung hervorgehobenen Differenzen zwischen dem Äquivalenz- und dem Umschlagvolumen werden hier genauer wiedergegeben unter der Berücksichtigung der Ionenaktivitätskoeffizienten.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die bei den potentiometrischen Titrationen auftretenden Unterschiede zwischen dem Äquivalenz- und dem Umschlagsvolumen auf dem einfachsten Wege berechnet, indem wir bei der Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen ausschließlich von den Ionenkonzentrationen Gebrauch machten. In folgendem möchten wir die Berechnungen unter Heranziehung der Ionenaktivitäten unternehmen. Wenn auch dadurch die zu behandelnden Gleichungen sehr kompliziert werden, so kann man trotzdem geeignete Vereinfachungen einführen, die den Ergebnissen die notwendige Übersichtlichkeit geben.

In den vorliegenden Betrachtungen, die sich auf Fällungs- und Redoxreaktionen beschränken, behalten die Formeln und die Bezeichnungen die in der I. Mitteilung festgelegten Bedeutungen.

I. Fällungsreaktionen.

Wir betrachten wieder die allgemeine Fällungsreaktion:

$$\alpha A^{(-)m} + \beta C^{(+)n} \rightleftarrows A_\alpha C_\beta,$$

die sich bei der Titration des Anions $A^{(-)m}$ mit dem Kation $C^{(+)n}$ abspielt. In jedem Titrationsmoment gilt, nach der Einstellung des Gleichgewichtes, die Gleichung:

$$a_-^\alpha a_+^\beta = K_l,$$

wo a_- und a_+ die Anionen- bzw. die Kationenaktivität und K_l die Löslichkeitskonstante darstellen. Führt man die entsprechenden

[1]) I. Mitteilung, in folgenden auch Hauptarbeit genannt: I. G. Murgulescu und C. Dragulescu, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 375.

Aktivitätskoeffizienten f_- und f_+ ein, so wird diese Gleichung vor dem Äquivalenzpunkt und nach dem Hinzufügen des Volumens V_r der Reagenzlösung zu dem Volumen V_0 der zu titrierenden Lösung:

$$\left[\frac{V_0 C_0}{V_0+V_r}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r}-x\right)\right]^{\alpha} x^{\beta} f_-^{\alpha} f_+^{\beta} = K_l.$$

Die Konzentrationen C_0 und C_r sind in Mol/Liter der reagierenden Ionen der Reagenz- und der zu analysierenden Lösungen ausgedrückt. Die unbekannte Konzentration von $C^{(+)n}$ ist durch x bezeichnet worden. Wir ersetzen die individuellen Aktivitätskoeffizienten durch den mittleren, gemäß der Gleichung:

$$f^{\alpha+\beta} = f_-^{\alpha} f_+^{\beta}$$

definierten Aktivitätskoeffizient f und erhalten:

$$\left[\frac{V_0 C_0}{V_0+V_r}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r}-x\right)\right]^{\alpha} x^{\beta} f^{\alpha+\beta} = K_l. \tag{1}$$

Werden die Berechnungen, wie in dem vorliegenden Falle, nur auf ein enges Gebiet in der Nähe des Umschlagspunktes übertragen, so kann man das Volumen der Lösung als konstant und gleich $V_0 + V_i$ ansehen, wenn V_i das Umschlagsvolumen darstellt. Die Gleichung (1) vereinfacht sich folglich zu (1'):

$$\left[\frac{V_0 C_0}{V_0+V_i}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_i}-x\right)\right]^{\alpha} x^{\beta} f^{\alpha+\beta} = K_l. \tag{1'}$$

Setzt man:

$$\left[\frac{V_0 C_0}{V_0+V_i}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_i}-x\right)\right]^{\alpha} x^{\beta} = L,$$

so ergibt sich ohne weiteres die wichtige Beziehung:

$$L f^{\alpha+\beta} = K_l,$$

welche das Löslichkeitsprodukt L mit der Löslichkeitskonstante K_l verknüpft.

Aus der Äquivalenzbedingung:

$$\alpha V_e C_r = \beta V_0 C_0 \tag{2}$$

(V_e ist das Äquivalenzvolumen) wird gleich die Äquivalenzkonzentration x_e von $C^{(+)n}$ erhalten:

$$f_e x_e = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\alpha/\alpha+\beta} K_l^{1/\alpha+\beta}. \tag{3}$$

In dieser Gleichung stellt f_e den Wert von f bei der Äquivalenz dar.

Wir nehmen nun an, daß während der Titration die Potentiale ε gemessen werden, die von der Kationenaktivität abhängen, gemäß der Formel von Nernst.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF}\ln a_+ = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF}\ln x + \frac{RT}{nF}\ln f_+. \tag{4}$$

Sie werden von einer geeigneten Indikatorelektrode angezeigt, an der sich der elektrochemische Vorgang:

$$Me + nF \rightleftarrows C^{(+)n}$$

abspielt.

Um die Differenz $V_i - V_e$ zwischen dem Umschlags- und dem Äquivalenzvolumen zu finden, werden wir die Äquivalenzbedingung (4) mit der Umschlagsbedingung:

$$\frac{d^2\varepsilon}{dV_r^2} = 0$$

vergleichen. Es wird hierbei vorausgesetzt, daß die Abhängigkeit der Potentiale ε von der zugesetzten Reagenzmenge V_r auf irgendeine Weise (tabellarisch, graphisch) angegeben wird:

Aus (4) erhält man nacheinander:

$$\frac{d\varepsilon}{dV_r} = \frac{RT}{nF}\left(\frac{1}{x}\frac{dx}{dV_r} + \frac{1}{f_+}\frac{df_+}{dV_r}\right)$$

$$\frac{d^2\varepsilon}{dV_r^2} = \frac{RT}{nF}\left\{\frac{1}{x^2}\left[x\frac{d^2x}{dV_r^2} - \left(\frac{dx}{dV_r}\right)^2\right] + \frac{1}{f_+^2}\left[f_+\frac{d^2f_+}{dV_r^2} - \left(\frac{df_+}{dV_r}\right)^2\right]\right\}.$$

Die Umschlagsbedingung lautet also:

$$\frac{1}{x^2}\left[x\frac{d^2x}{dV_r^2} - \left(\frac{dx}{dV_r}\right)^2\right] + \frac{1}{f_+^2}\left[f_+\frac{d^2f_+}{dV_r^2} - \left(\frac{df_+}{dV_r}\right)^2\right] = 0. \tag{5}$$

Diese Gleichung ist zu kompliziert, um in dieser Form verwertet werden zu können. Da wir aber nur eines winzigen Gebietes in der Nähe der Äquivalenz für unsere Betrachtungen bedürfen, so werden wir annehmen, daß in diesem Gebiet die Aktivitätskoeffizienten den konstanten bei der Äquivalenz erreichten Wert behalten. Dieser annähernden Vereinfachung zufolge verschwinden die Differentialquotienten d^2f_+/dV_r^2 und df_+/dV_r aus (5), während die Umschlagsbedingung die Form:

$$x\frac{d^2x}{dV_r^2} - \left(\frac{dx}{dV_r}\right)^2 = 0 \tag{5'}$$

annimmt. Auch bei der Bildung der Differentialquotienten der letzten Gleichung aus (1') werden wir dem mittleren Aktivitätskoeffizienten f_+ aus den erörterten Gründen, den konstanten Äquivalenzwert f_e beilegen. Wir erhalten also:

$$\frac{dx}{dV_r} = \frac{\alpha}{\beta}\cdot\frac{C_r}{V_0+V_i}\cdot\frac{f_e^{\alpha+\beta/\alpha}x^{\alpha+\beta/\alpha}}{\frac{\alpha}{\beta}f_e^{\alpha+\beta/\alpha}x^{\alpha+\beta/\alpha} + \frac{\beta}{\alpha}K_l^{1/\alpha}}$$

$$\frac{d^2x}{dV_r^2} = \left(\frac{\alpha}{\beta}\cdot\frac{C_r}{V_0+V_i}\right)^2\frac{\frac{\beta}{\alpha}\cdot\frac{\alpha+\beta}{\alpha}f_e^{2(\alpha+\beta)/\alpha}x^{\alpha+2\beta/\alpha}K_l^{1/\alpha}}{\left(\frac{\alpha}{\beta}f_e^{\alpha+\beta/\alpha}x^{\alpha+\beta/\alpha} + \frac{\beta}{\alpha}K_l^{1/\alpha}\right)^3}.$$

Bezeichnet man mit x_i die Konzentration des Kations $C^{(+)n}$ beim Potentialumschlag, so ergibt sich aus (5'):

$$f_e x_i = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta} K_l^{1/\alpha+\beta}. \tag{6}$$

Zu demselben Ergebnis gelangt man einfacher durch Ersetzen von L in der Formel (6) der I. Mitteilung durch $K_l/f_e^{\alpha+\beta}$, wie leicht einzusehen ist.

Führt man den Wert von x_i in (1') ein und zieht gleichfalls die Äquivalenzbedingung (2) heran, so gelangt man zu der wichtigen Beziehung:

$$\left.\begin{aligned} f_e(V_i - V_e) &= \frac{V_0 + V_i}{C_r} K_l^{1/\alpha+\beta}\left[\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta} - \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{3\beta/\alpha+\beta}\right] \\ &= \frac{V_0 + V_i}{C_r} K_l^{1/\alpha+\beta} U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Unsymmetriefunktion U_1:

$$U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta} - \frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{3\beta/\alpha+\beta}$$

hängt von den Koeffizienten α und β ab; sie verschwindet, wenn dieselben gleich werden.

Wird umgekehrt eine Lösung von $C^{(+)n}$ mit einer bekannten Lösung von $A^{(-)m}$ als Reagenz titriert, so kann man die entsprechende Unsymmetriefunktion $U_2(\beta/\alpha)$ aus $U_1(\beta/\alpha)$ durch Vertauschen der Koeffizienten α und β ableiten, wie in der Hauptarbeit ausführlich bewiesen wurde. Man erhält also in diesem Falle:

$$\left.\begin{aligned} f_e(V_i - V_e) &= \frac{V_0 + V_i}{C_r} K_l^{1/\alpha+\beta}\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{3\beta/\alpha+\beta} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta}\right] \\ &= \frac{V_0 + V_i}{C_r} K_l^{1/\alpha+\beta} U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right). \end{aligned}\right\} \tag{7 bis}$$

Die Gleichungen (7) und (7 bis) sind den entsprechenden Gleichungen der I. Mitteilung an die Seite zu stellen, mit dem Unterschied, daß das Löslichkeitsprodukt L durch die Löslichkeitskonstante K_l ersetzt wurde, und daß auch die Aktivitätskoeffizienten beteiligt sind. Dadurch gewinnen die an dieser Stelle abgeleiteten Gleichungen sowohl an Genauigkeit als auch an weiteren Anwendungsmöglichkeiten.

Wir möchten noch bemerken, daß die Formeln (7) und (7 bis) um so strenger gelten, je größer die Ionenstärke[1]) der zu titrierenden

[1]) Bezüglich der Definition der Ionenstärke: H. Falkenhagen, Elektrolyte. Leipzig 1932, S. 72.

Lösung wird. Denn bei ihrer Ableitung haben wir angenommen, daß in der Nähe der Äquivalenz die Aktivitätskoeffizienten sich, zufolge der nur kleinen Reagenzzusätze, nicht merklich ändern, was um so eher zutrifft, je weniger die dadurch verursachte Veränderung in der Ionenstärke ausmacht, die ihrerseits bekanntlich den Wert der Aktivitätskoeffizienten bestimmt. Ist die Ionenstärke groß, so werden ihre Schwankungen bei der Äquivalenz sehr gering, wodurch also die oben eingeführte Vereinfachung begründet wird.

Bei gewissen praktischen Anwendungen der Gleichung (7) und (7 bis) braucht man den Aktivitätskoeffizienten f_e; ist die Ionenstärke der Lösung genügend klein, so kann man die Formeln von DEBYE-HÜCKEL[1]) benutzen; bei größeren Ionenstärken ist f_e aus Löslichkeitsdaten zu entnehmen.

Wir möchten schließlich auch die Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante K_l von dem Umschlagswert des Differentialquotienten $d\varepsilon/dV_r$, den wir mit $(d\varepsilon/dV_r)_i$ bezeichnet haben, ableiten. Die gesuchte Beziehung wird entweder durch Gegenüberstellung der Gleichung (6) und des Differentialquotienten $d\varepsilon/dV_r$ erhalten, oder noch leichter aus der Gleichung (17) der Hauptarbeit, indem man L durch $K_l/f_e^{\alpha+\beta}$ ersetzt.

Man gelangt stets zu dem Ergebnis:

$$K_l^{1/\alpha+\beta} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{V_0+V_i} \cdot \frac{\alpha}{\alpha+\beta} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta} \frac{f_e}{\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i}. \tag{8}$$

Für eine symmetrische Reaktion ($\alpha=\beta$) vereinfacht sich (8) zu (8'):

$$K_l^{1/2\alpha} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{2(V_0+V_i)} \cdot \frac{f_e}{\left(\frac{de}{dV_r}\right)_i}. \tag{8'}$$

In dem besonderen Falle $f_e=1$, findet man die Gleichungen (17) und (17') der alten Arbeit wieder.

Redoxreaktionen.

Wir betrachten jetzt eine durch die Gleichung:

$$\alpha Ox_1 + \beta Red_2 \rightleftarrows \alpha Red_1 + \beta Ox_2$$

wiedergegebene Redoxreaktion, die als Ionenisomerisation dargestellt werden kann. Wir nehmen zuerst an, daß während der Titration eine

[1]) H. FALKENHAGEN, loc. cit. 128 und 254.

Lösung von Ox_1 mit einer Lösung von Red_2 versetzt wird. Das Massenwirkungsgesetz nimmt vor der Äquivalenz die Form:

$$\left(\frac{a_{Red_1}}{a_{Ox_1}}\right)^{\alpha}\left(\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}\right)^{\beta}=K_a$$

an, indem K_a die Gleichgewichtskonstante und $a_{Red}a_{Ox}$ die Aktivitäten der entsprechenden Wertigkeitsstufen bedeuten. Nach der Einführung der Aktivitätskoeffizienten verwandelt sich diese Gleichung wie folgt:

$$\left[\frac{\frac{V_0C_0}{V_0+V_r}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_rC_r}{V_0+V_r}-x\right)}{\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_rC_r}{V_0+V_r}-x\right)}\right]^{\alpha}\left[\frac{x}{\frac{V_rC_r}{V_0+V_r}-x}\right]^{\beta}\left(\frac{f_{Red_1}}{f_{Ox_1}}\right)^{\alpha}\left(\frac{f_{Ox_2}}{f_{Red_2}}\right)^{\beta}=K_a, \qquad (9)$$

wo f_{Red}, f_{Ox} die individuellen Aktivitätskoeffizienten darstellen, während den anderen Größen die üblichen Bedeutungen zukommen.

Die Potentiale ε der geeigneten Indikatorelektrode, an der die elektrochemische Reaktion:

$$Red_1+nF \rightleftarrows Ox_1$$

verläuft, werden als Funktion von V_r graphisch oder tabellarisch aufgestellt, indem dieselben von der Formel von NERNST:

$$\varepsilon=\varepsilon_0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{\frac{V_0C_0}{V_0+V_r}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_rC_r}{V_0+V_r}-x\right)}{\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_0C_r}{V_0+V_r}-x\right)}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}$$

geregelt werden. Setzt man, wie in der Hauptarbeit:

$$\frac{\frac{V_0C_0}{V_0+V_r}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_rC_r}{V_0+V_r}-x\right)}{\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_rC_r}{V_0+V_r}-x\right)}=\varrho,$$

so nehmen die letzten zwei Gleichungen die folgende Gestalt an:

$$\varrho^{\alpha}\left[\frac{\alpha}{\beta}\frac{V_rC_r}{V_0C_0}(\varrho+1)-1\right]^{\beta}\left(\frac{f_{Red_1}}{f_{Ox_1}}\right)^{\alpha}\left(\frac{f_{Ox_2}}{f_{Red_2}}\right)^{\beta}=K_a, \qquad (10)$$

$$\varepsilon=\varepsilon_0+\frac{RT}{nF}\ln\varrho+\frac{RT}{nF}\ln\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}. \qquad (11)$$

Unter der Berücksichtigung der Äquivalenzbedingung: $\beta V_0C_0=\alpha V_eC_r$ erhält man aus (11):

$$\left(\frac{f_{Red_1}}{f_{Ox_1}}\right)_e^{\alpha/\alpha+\beta}\left(\frac{f_{Ox_2}}{f_{Red_2}}\right)_e^{\beta/\alpha+\beta}\varrho_e=K_a^{1/\alpha+\beta}. \qquad (12)$$

Die untere Indizierung bezeichnet die besonderen Äquivalenzwerte der vorhandenen Größen.

Wird nun der Differentialquotient $d^2\varepsilon/dV_r^2$ gebildet — um zu der Umschlagsbedingung zu gelangen — so stößt man auf große Schwierigkeiten, da die so erhaltenen Formeln auch Differentialquotienten (erster und zweiter Ordnung) von f_{Ox_1} und f_{Red_1} in bezug auf V_r enthalten, welche die Gleichungen zu weiterer Behandlung ungeeignet machen. Da die meisten Redoxreaktionen aber in ziemlich stark saurem oder alkalischem Medien ausgeführt werden, so bleibt die Ionenstärke der zu analysierenden Lösung von den kleinen Reagenzzusätzen in der Nähe des Äquivalenz- und Umschlagspunktes praktisch unbeeinflußt. Die Aktivitätskoeffizienten können unter diesen Umständen als konstant angesehen werden, und die Umschlagsbedingung läßt sich durch die Gleichung:

$$\varrho \frac{d^2\varrho}{dV_r^2} - \left(\frac{d\varrho}{dV_r}\right)^2 = 0 \tag{13}$$

ausdrücken. Dieselbe Vereinfachung ist selbstverständlich auch bei der Berechnung der Differentialquotienten der letzten Formel zu berücksichtigen. Das ist für unsere Aufgabe sehr vorteilhaft, da die gesuchten Formeln danach aus den entsprechenden Gleichungen der Hauptarbeit durch Ersetzen von K durch $K_a \left(\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}\right)^{\alpha} \left(\frac{f_{Red_2}}{f_{Ox_2}}\right)^{\beta}$ erhalten werden können, wie es auch bei den Fällungsreaktionen betont wurde. Nach diesem Verfahren erhält man also:

$$\varrho_i = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta} K_a^{1/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}\right)^{\alpha/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Red_2}}{f_{Ox_2}}\right)^{\beta/\alpha+\beta}, \tag{14}$$

wo ϱ_i den Umschlagswert von ϱ darstellt. Die gesuchte Differenz zwischen Umschlags- und Äquivalenzvolumen lautet anderseits:

$$\begin{aligned} V_i - V_e &= \frac{V_0 C_0}{C_r} K^{1/\alpha+\beta} \frac{\beta}{\alpha} \left[\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta} - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta}\right] \left(\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}\right)^{\alpha/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Red_2}}{f_{Ox_2}}\right)^{\beta/\alpha+\beta} \\ &= \frac{V_0 C_0}{C} K^{1/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}\right)^{\alpha/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Red_2}}{f_{Ox_2}}\right)^{\beta/\alpha+\beta} U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right). \end{aligned} \tag{15}$$

Wird umgekehrt eine Lösung von Red_1 mit einer bekannten Lösung von Ox_2 als Reagenz titriert und hängen die gemessenen Potentiale der Indikatorelektrode von dem Teilvorgang:

$$Red_2 + nF \rightleftarrows Ox_2$$

ab, so gelangt man zu den entsprechenden Beziehungen, wenn die Koeffizienten α und β (außer den Potenzen von Aktivitätskoeffizienten) vertauscht werden. Es ergibt sich auf diese Weise:

$$\varrho_i = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta} K_a^{1/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}\right)^{\alpha/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Red_2}}{f_{Ox_2}}\right)^{\beta/\alpha+\beta} \tag{14'}$$

als Umschlagswert von ϱ, während:

$$\left.\begin{aligned} V_i - V_e &= \frac{V_0 C_0}{C_r} K_a^{1/\alpha+\beta} \frac{\alpha}{\beta} \left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta} - \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta} \right] \left(\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}\right)^{\alpha/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Red_2}}{f_{Ox_2}}\right)^{\beta/\alpha+\beta} \\ &= \frac{V_0 C_0}{C_r} K_a^{1/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}\right)^{\alpha/\alpha+\beta} \left(\frac{f_{Red_2}}{f_{Ox_2}}\right)^{\beta/\alpha+\beta} U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right). \end{aligned}\right\} \quad (15')$$

Die beiden Unsymmetriefunktionen U_1 und U_2 sind in der 1. Mitteilung sowohl tabellarisch als auch graphisch veranschaulicht.

Auch die Abhängigkeit zwischen K_a und dem Umschlagswert $(d\varepsilon/dV_r)_i$ des Differentialquotienten $d\varepsilon/dV_r$ ist ebenso aus der Formel (18) und (18′) der Hauptarbeit zu erhalten. Es ergibt sich:

$$K_a^{1/\alpha+\beta} = \frac{-\frac{2RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2 + \frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i + \sqrt{\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i + \frac{4RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\cdot\frac{\alpha-\beta}{\beta}\cdot\frac{\alpha}{\beta}}}{2\left[\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2(\alpha+2\beta)/\alpha+\beta} + \frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\beta-\alpha/\alpha+\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i\right]} \left(\frac{f_{Red_1}}{f_{Ox_1}}\right)^{\alpha/\alpha+\beta}\left(\frac{f_{Ox_2}}{f_{Red_2}}\right)^{\beta/\alpha+\beta}. \quad (16)$$

Im Sonderfalle $\alpha=\beta$ vereinfacht sich die letzte Gleichung zu:

$$K_a^{1/\alpha+\beta} = -\frac{1}{1+\frac{2\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i}{\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}}} \left(\frac{f_{Red_1}}{f_{Ox_1}}\right)^{\alpha/\alpha+\beta}\left(\frac{f_{Ox_2}}{f_{Red_2}}\right)^{\beta/\alpha+\beta} \sim \frac{-\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}}{2\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i}\left(\frac{f_{Red_1}}{f_{Ox_1}}\right)^{\alpha/\alpha+\beta}\left(\frac{f_{Ox_2}}{f_{Red_2}}\right)^{\beta/\alpha+\beta}. \quad (16')$$

Wir möchten noch hinzufügen, daß unter besonderen Annahmen die individuellen Aktivitätskoeffizienten der vorstehenden Formeln durch die mittleren Aktivitätskoeffizienten ersetzt werden können. Zweckmäßigerweise setzen wir voraus, wie dies in den meisten Fällen auch tatsächlich zutrifft, daß die bei der Redoxreaktion beteiligten Elektrolyte nach den Gleichungen:

$$M_1 \rightleftarrows Ox_1 + \nu_- A \qquad N_1 \rightleftarrows Ox_2 + \mu_- A$$
$$M_2 \rightleftarrows Red_1 + \nu'_- A \qquad N_2 \rightleftarrows Red_2 + \mu'_- A$$

ionisieren, indem das Anion A allen Elektrolyten gemeinsam ist. Gleichzeitig werden wir setzen:

$$\nu_- + 1 = \nu \qquad \mu_- + 1 = \mu$$
$$\nu'_- + 1 = \nu' \qquad \mu'_- + 1 = \mu'.$$

Die mittleren Aktivitätskoeffizienten werden dann durch die Gleichungen:

$$(M_1)\ f_1^{\nu} = f_{Ox_1} f_A^{\nu_-} \qquad (N_1)\ f_1'^{\mu} = f_{Ox_2} f_A^{\mu_-}$$
$$(M_2)\ f_2^{\nu'} = f_{Red_1} f_A^{\nu'_-} \qquad (N_2)\ f_2'^{\mu'} = f_{Red_2} f_A^{\mu'_-}$$

definiert. Nach leicht ersichtlichen Umformungen erhalten wir:

$$\left(\frac{f_1^{\nu}}{f_2^{\nu'}}\right)^{\alpha}\left(\frac{f_2'^{\mu'}}{f_2'^{\mu}}\right)^{\beta}=\left(\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}\right)^{\alpha}\left(\frac{f_{Red_2}}{f_{Ox_2}}\right)^{\beta}f_A^{\alpha(\nu_- - \nu'_-)-\beta(\mu_- - \mu'_-)}.$$

Da aber unter den betrachteten Umständen:

$$\alpha(\nu_- - \nu'_-)=\beta(\mu_- - \mu'_-),$$

gelangt man so zu dem erwünschten Ergebnis:

$$\left(\frac{f_{Ox_1}}{f_{Red_1}}\right)^{\alpha}\left(\frac{f_{Red_2}}{f_{Ox_2}}\right)^{\beta}=\left(\frac{f_1^{\nu}}{f_2^{\nu'}}\right)^{\alpha}\left(\frac{f_2'^{\mu'}}{f_1'^{\mu}}\right)^{\beta}.$$

Eine Vereinfachung der aufgestellten Gleichungen tritt nach der Einführung der mittleren Aktivitätskoeffizeinten nicht auf.

Temeschburg (Rumänien), Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Wissenschaftlichen Fakultät.

Die Carbonatwirkung bei der Titration von Magnesiumchlorid mit Alkalihydroxyd.

Von

Reino Näsänen.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 41).

Die Analyse der Titrierkurve bei der Titration von Magnesiumchlorid mit Alkalihydroxyd wird fortgesetzt. — Für den außergewöhnlich großen Einfluß der Carbonatzusätze werden unter Heranziehung des Ions $MgHCO_3^+$ Gleichungen entwickelt, welche experimentell in bezug auf den maximalen Potentialsprung und in bezug auf die Veränderung des Wendepunktswertes von p_H befriedigend bestätigt werden konnten. Für die Dissoziationskonstante des angenommenen Ions $MgHCO_3^+$ wird aus dem maximalen Potentialsprung der Annäherungswert $2 \cdot 10^{-4}$ berechnet. Das Konzentrations-Löslichkeitsprodukt von Magnesiumhydroxyd wird in *NaCl*-Lösungen aus dem maximalen Potentialsprung bestimmt. Daneben werden die früheren Ergebnisse vom Verfasser in *KCl*-Lösungen in bezug auf die damals vernachlässigte Carbonatwirkung korrigiert. Für das thermodynamische Löslichkeitsprodukt von Magnesiumhydroxyd wird nach der DEBYE-HÜCKELschen Gleichung aus den gemessenen Werten der korrigierte Wert $1{\cdot}84 \cdot 10^{-11}$ erhalten.

Einleitung.

Das Löslichkeitsprodukt von Magnesiumhydroxyd läßt sich aus dem maximalen Potentialsprung der Titration von Magnesiumchlorid mit Alkalihydroxyd berechnen[1]). Dabei ist auf die Carbonatfreiheit der verwendeten Lösungen besondere Aufmerksamkeit zu richten, weil der Einfluß der Carbonatzusätze auf die Form der Titrierkurve außerordentlich groß ist. Insbesondere der maximale Potentialsprung und der p_H-Wert im Wendepunkte werden durch die Anwesenheit von Carbonat stark herabgesetzt. Daher nimmt einerseits die Titrationsgenauigkeit mit wachsendem Carbonatgehalt des verwendeten Alkalihydroxyds ab und werden andererseits zu große Löslichkeitswerte für Magnesiumhydroxyd erhalten, wenn man diese Carbonatwirkung nicht berücksichtigt[2]). Zusammen mit der Elektrolytwirkung wird im folgenden deshalb auch diese komplizierte Erscheinung der mathematischen und experimentellen Untersuchung unterzogen.

[1]) Vgl. NÄSÄNEN, Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 272. [2]) Vgl. GJALDBAEK, Z. anorg. allg. Chem. 144 (1925) 276.

Die Berechnung der Carbonatwirkung.

Unter Verwendung carbonatfreier Lösungen lautet die Titrationsreaktion:

$$Mg^{++} + 2OH^- \leftrightarrows Mg(OH)_2. \tag{1}$$

Wenn Alkalihydroxyd Alkalicarbonate enthält, ist zunächst folgende Reaktion mitzuberücksichtigen:

$$H^+ + CO_3^= \leftrightarrows HCO_3^-. \tag{2}$$

Bei der folgenden mathematischen Behandlung der Titrierkurve werden zuerst nur diese zwei Reaktionen in Betracht gezogen.

Es gelten folgende Gleichgewichtsgleichungen:

$$[Mg^{++}][OH^-]^2 = K_l, \tag{3}$$

$$\frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^=]} = \frac{K_W}{K_2} = K' \tag{4}$$

in welchen K_l das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds, K_2 die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure und K_W das Ionenprodukt des Wassers bezeichnet. Hierzu kommt die Gleichung

$$c = [CO_3^=] + [HCO_3^-], \tag{5}$$

worin c die stöchiometrische Molarität der Lösung in bezug auf Alkalicarbonat bedeutet. Aus den Gleichungen (3), (4) und (5) ergeben sich:

$$[CO_3^=] = \frac{c}{1 + \frac{K'}{[OH^-]}} \tag{6}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{\frac{K'}{[OH^-]} \cdot c}{1 + \frac{K'}{[OH^-]}}. \tag{7}$$

Aus der Elektroneutralität folgt:

$$c_{Mg} = c_B + 2c - [OH^-] + 2[Mg^{++}] - 2[CO_3^=] - [HCO_3^-], \tag{8}$$

worin c_{Mg} die Normalität der Lösung in bezug auf das Chlorion und $c_B + 2c$ in bezug auf das Alkaliion bedeutet. Andererseits, nämlich wenn keine Fällung stattgefunden hätte, würde c_B auch die stöchiometrische Normalität der Lösung in bezug auf Alkalihydroxyd und c_{Mg} in bezug auf Magnesiumchlorid bedeuten. Mit Hilfe der Gleichungen (3), (5), (6) und (7) erhält man aus (8):

$$c_{Mg} = c_B - [OH^-] + \frac{2K_l}{[OH^-]^2} + \frac{\frac{K'}{[OH^-]} \cdot c}{1 + \frac{K'}{[OH^-]}}. \tag{9}$$

Für die Pufferkapazität ergibt sich aus (9) durch Differenzieren in bezug auf $-\log[OH^-]$ der Ausdruck:

$$P = 2 \cdot 303 \left\{ [OH^-] + \frac{4 K_l}{[OH^-]^2} + \frac{\frac{K'}{[OH^-]} \cdot c}{\left(1 + \frac{K'}{[OH^-]}\right)^2} \right\}. \tag{10}$$

Für die Berechnung der OH^--Konzentration im Wendepunkte der Titrierkurve erhält man aus (8) durch Differenzieren in bezug auf $[OH^-]$ die Gleichung

$$1 - \frac{8 K_l}{[OH^-]^3} - \frac{\frac{K' c}{[OH^-]^2}\left(1 - \frac{K'}{[OH^-]}\right)}{\left(1 + \frac{K'}{[OH^-]}\right)^3} = 0. \tag{11}$$

Diese Gleichung höherer Ordnung läßt sich leicht durch Annäherungsrechnung auflösen. Dabei ist es vorteilhaft die Gleichung in der Form:

$$[OH^-]_m = \sqrt[3]{8 K_l + \frac{[OH^-]_m K' c \left(1 - \frac{K'}{[OH^-]_m}\right)}{\left(1 + \frac{K'}{[OH^-]_m}\right)^3}} \tag{12}$$

zu schreiben, wenn c klein ist, und in der Form:

$$[OH^-]_m = \sqrt{\frac{8 K_l}{[OH^-]_m} + \frac{K' c \left(1 - \frac{K'}{[OH^-]_m}\right)}{\left(1 + \frac{K'}{[OH^-]_m}\right)^3}} \tag{13}$$

wenn c groß ist. Den Wert der OH^--Konzentration im Wendepunkte erhält man aus der Gleichung (12) oder (13) durch Annäherungsrechnung, wobei als erster Annäherungswert im ersten Falle

$$[OH^-]_m = 2\sqrt[3]{K_l} \tag{14}$$

und im zweiten Falle

$$[OH^-]_m = \sqrt{K' c} \tag{15}$$

gilt. Die zu erhaltenden Werte konvergieren schnell gegen den richtigen Wert.

Wie sich später herausstellt, können jedoch die oben abgeleiteten Gleichungen die Carbonatwirkung nicht vollständig erklären. Daher wird bei den folgenden Ableitungen neben (1) und (2) noch die Reaktion

$$Mg^{++} + HCO_3^- \rightleftarrows MgHCO_3^+. \tag{16}$$

in Betracht gezogen. Auch andere Erklärungsmöglichkeiten wurden quantitativ geprüft. Es zeigte sich aber, daß die erhaltenen Versuchsergebnisse am besten durch diese Reaktion geklärt werden.

Neben (3) und (4) wird nun auch die Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{[Mg^{++}][HCO_3^-]}{[MgHCO_3^+]} = K'' \tag{17}$$

berücksichtigt. Statt (5) erhält man in diesem Falle:

$$c=[CO_3^{--}]+[HCO_3^-]+[MgHCO_3^+]. \tag{18}$$

Aus (3), (4), (17) und (18) ergeben sich:

$$[CO_3^{--}]=\frac{c}{1+\frac{K'}{[OH^-]}+\frac{K_lK'}{K''[OH^-]^2}} \tag{19}$$

$$[HCO_3^-]=\frac{\frac{K'}{[OH^-]}\cdot c}{1+\frac{K'}{[OH^-]}+\frac{K_lK'}{K''[OH^-]^2}} \tag{20}$$

$$[MgHCO_3^+]=\frac{\frac{K_lK'}{K''[OH^-]^2}\cdot c}{1+\frac{K'}{[OH^-]}+\frac{K_lK'}{K''[OH^-]^2}}. \tag{21}$$

Die Elektroneutralitätsgleichung lautet:

$$c_{Mg}=c_B+2c-[OH^-]+2[Mg^{++}]-2[CO_3^{--}]-[HCO_3^-]+[MgHCO_3^+]. \tag{22}$$

Aus (3), (17), (18), (19), (20), (21) und (22) ergibt sich weiter:

$$c_{Mg}=c_B-[OH^-]+\frac{2K_l}{[OH^-]^2}+\frac{\left(\frac{K'}{[OH^-]}+\frac{3K'K_l}{K''[OH^-]^2}\right)c}{1+\frac{K'}{[OH^-]}+\frac{K_lK'}{K''[OH^-]^2}} \tag{23}$$

Durch Differenzieren in bezug auf pOH erhält man aus (23) für die Pufferkapazität folgende Gleichung:

$$P=2\cdot 303\left\{[OH^-]+\frac{4K_l}{[OH^-]^2}+\frac{\left(\frac{K'}{[OH^-]}+\frac{9K_lK'}{K''[OH^-]^2}+\frac{4K'^2K_l}{K''[OH^-]^4}\right)c}{\left(1+\frac{K'}{[OH^-]}+\frac{K'K_l}{K''[OH^-]^2}\right)^2}\right\}. \tag{24}$$

Für die Minimumbedingung der Pufferkapazität erhält man aus (24) durch Differenzieren in bezug auf $[OH^-]$ eine Gleichung höherer Ordnung. Um diese Gleichung zu lösen, ist es vorteilhaft, sie in der Form:

$$[OH^-]_m=\sqrt[4]{8K_l[OH^-]_m+\frac{27K'K_lc}{K''}\cdot\frac{1+F}{\left(1+\frac{K'}{[OH^-]_m}+\frac{K'K_l}{K''[OH^-]_m^2}\right)^3}} \tag{25}$$

zu schreiben. Darin bedeutet:

$$F=\frac{K''[OH^-]_m^2}{27K_l}-\frac{K'K''[OH^-]_m}{27K_l}+\frac{20K'}{27[OH^-]_m}+\frac{8K'^2}{27[OH^-]_m^2}-\frac{K'K_l}{K''[OH^-]_m^3}-\frac{8K'^2K_l}{27K''[OH^-]_m^4}. \tag{26}$$

Die durch Annäherungsrechnung erhaltenen Werte konvergieren schnell gegen den richtigen Wert. Als erster Annäherungswert gilt:

$$[OH^-]_m = \sqrt[4]{\frac{27\,K'K_1c}{K''}}. \tag{27}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man, vorausgesetzt, daß die Konstanten K_1 und K' bekannt sind, die Dissoziationskonstante K'' aus dem experimentell bestimmten Minimumwert der Pufferkapazität berechnen. Für diesen Zweck ist es vorteilhaft, die Gleichung (24) auf folgende Weise zu schreiben:

$$K'' = \frac{\frac{K'K_1c}{[OH^-]^3}\left(9 + \frac{4\,K'}{[OH^-]}\right)}{\left(0{\cdot}434\,P - [OH^-] - \frac{4\,K_1}{[OH^-]^3}\right)\left(1 + \frac{K'}{[OH^-]} + \frac{K'K_1}{K''[OH^-]^3}\right)^2 - \frac{K'c}{[OH^-]}}. \tag{28}$$

Man berechnet zuerst mit einem angenommenen K''-Wert die entsprechende OH^--Konzentration aus der Gleichung (25) und dann den neuen K''-Wert mit Hilfe der Gleichung (28), hierauf wieder die entsprechende OH^--Konzentration usw.

Die Berechnung der Konstante $K' = K_W/K_2$.

Das Ionenprodukt des Wassers wurde nach KILPI[1]) aus der Gleichung

$$p_{K_W} = p_{K_{W,0}} - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + a\sqrt{\mu}} + B\mu \tag{29}$$

berechnet. Für die Konstanten kamen folgende bei 25° C in *NaCl*-Lösungen geltende Werte zur Anwendung:

$p_{K_{W,0}}$	a	B
13·980	1·70	0·180

Darin ist $p_{K_{W,0}}$ von BJERRUM und UNMACK[2]) sowie a und B von KILPI[1]) bestimmt worden.

Zur Berechnung der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure wurde folgende Gleichung verwendet:

$$p_{K_2} = p_{K_{2,0}} - \frac{2{\cdot}02\sqrt{\mu}}{1 + a\sqrt{\mu}} + B\mu. \tag{30}$$

Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden für die Konstanten auf Grund der von KILPI[3]) bei 18° C in *KCl*-Lösungen ausgeführten Messungen folgende Werte ermittelt:

$p_{K_{2,0}}$	a	B
10·360	1·50	0·147

[1]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 464. [2]) BJERRUM und UNMACK, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **9** (1929) 1. [3]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 427.

Da meine Versuche bei 25° C ausgeführt worden sind, wurde der obige $p_{K_{2,0}}$-Wert, der mit den Messungen von KOLTHOFF und BOSCH[1]) übereinstimmt, auf diese Temperatur zurückgeführt. Der Temperaturkoeffizient wurde aus den Messungen von MCINNES und BELCHER[2]) berechnet, wobei der Wert

$$p_{K_{2,0}} = 10{\cdot}33$$

erhalten wurde.

Das Löslichkeitsprodukt von Magnesiumhydroxyd in NaCl- und KCl-Lösungen.

In der vorigen Arbeit[3]) des Verfassers wurde das Löslichkeitsprodukt von $Mg(OH)_2$ in KCl-Lösungen bestimmt. Diese Messungen wurden nun in $NaCl$-Lösungen fortgesetzt und außerdem wurden die früheren Versuche wiederholt, weil die Carbonatwirkung damals vernachlässigt worden war.

Wegen der großen Carbonatwirkung wurde der Carbonatfreiheit der verwendeten Alkalihydroxydlösungen besondere Aufmerksamkeit gewidmet. In dieser Absicht wurde eine etwa 50%ige Vorratslösung bereitet, welche mit festem Bariumhydroxyd in der Kälte behandelt wurde[4]). Aus dieser Lösung wurden beim Arbeiten in einem vollständig geschlossenen System weitgehend carbonatfreie verdünntere Lösungen gewonnen, welche Barium nur in Spuren enthielten. In bezug auf die Ausführung der Messungen sei im übrigen auf die vorige Arbeit hingewiesen[3]).

In den Tabelle 1 und 2 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt. Die Versuche sind mit sechs Ionenstärken ausgeführt worden. In den Tabellen bedeuten:

μ die Ionenstärke der Lösung im Wendepunkte,

P den Minimumwert der Pufferkapazität,

p_{K_l} den negativen Logarithmus des Löslichkeitsproduktes.

Die Versuche wurden unter Verwendung eines Wasserthermostaten bei 25° C ausgeführt. Wie bei den vorigen Versuchen wurde die Alkalihydroxydlösung mit der $MgCl_2$-Lösung titriert.

---

[1]) KOLTHOFF und BOSCH, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47** (1928) 819.
[2]) MCINNES und BELCHER, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2630; **57** (1935) 1683.
[3]) NÄSÄNEN, loc. cit. [4]) FRICKE und WINDHAUSEN, Z. anorg. allg. Chem. **132** (1924) 283.

Tabelle 1.
Das Löslichkeitsprodukt von $Mg(OH)_2$ in $NaCl$-Lösungen.

$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^3$	pK_l	
0·109	2·29	10·439	10·450
0·109	2·25	10·460	
0·268	2·69	10·230	10·215
0·268	2·75	10·200	
0·473	3·14	10·028	10·005
0·473	3·25	9·983	
0·970	3·46	9·902	9·906
0·970	3·44	9·910	
1·47	3·09	10·048	10·064
1·47	3·02	10·080	
1·62	2·82	10·168	10·190
1·62	2·72	10·213	

Tabelle 2.
Das Löslichkeitsprodukt von $Mg(OH)_2$ in KCl-Lösungen.

$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^3$	pK_l	
0·108	2·16	10·516	10·497
0·108	2·22	10·479	
0·266	2·70	10·215	10·220
0·266	2·72	10·225	
0·484	3·01	10·083	10·079
0·484	3·03	10·074	
0·961	3·08	10·054	10·056
0·961	3·07	10·057	
1·34	2·63	10·260	10·250
1·34	2·67	10·240	
1·63	2·37	10·395	10·409
1·63	2·32	10·422	

Das Konzentrations-Löslichkeitsprodukt K_l wurde mittels der in der vorigen Arbeit abgeleiteten Beziehung:

$$K_l = 3{\cdot}03 \cdot 10^{-3} P^3 \tag{31}$$

berechnet. Zur Berechnung des thermodynamischen Löslichkeitsproduktes aus den gemessenen Werten für das Konzentrations-Löslichkeitsprodukt wurde die gemäß der DEBYE-HÜCKELschen Theorie geschriebene Gleichung[1])

$$pK_{l,0} = pK_l + \frac{3 \cdot 04\sqrt{\mu}}{1 + a\sqrt{\mu}} - B\mu \tag{32}$$

verwendet. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden für $pK_{l,0}$, a und B folgende Werte ermittelt:

	$pK_{l,0}$	a	B
($NaCl$)	10·734	1·74	0·279
(KCl)	10·734	2·18	0·294

Daraus ergibt sich für das thermodynamische Löslichkeitsprodukt der Wert

$$K_{l,0} = 1{\cdot}84 \cdot 10^{-11}.$$

Nach der Beziehung:

$$a = 0{\cdot}329 \cdot 10^8 a \tag{33}$$

wurde für den Ionendurchmesser in $NaCl$-Lösungen der Wert $a = 5{\cdot}3$ Å und in KCl-Lösungen der Wert 6·6 Å erhalten.

In Abb. 1 ist pK_l als Funktion von $\sqrt{\mu}$ aufgetragen. Die Kurven sind unter Verwendung der berechneten Koeffizientenwerte nach der Gleichung (32) gezeichnet worden. Die Mittelwerte der Messungs-

[1]) Die Aktivitätskoeffizienten sind, wie früher, auf die Konzentration in Molen pro Liter Lösung bezogen.

ergebnisse in jeder Ionenstärke sind durch Kreuze markiert. Die gestrichelte Kurve stellt die in *KCl*-Lösungen ausgeführten Messungen der vorigen Arbeit dar. Der Unterschied zwischen den früheren und den neuen Ergebnissen rührt hauptsächlich von dem Carbonatgehalt des früher verwendeten Kaliumhydroxyds her. Damals wurde nämlich für jede Titration eine verhältnismäßig große Menge *KOH* verbraucht, weil sich das Potential dann besser einstellte. Dadurch trat aber die Carbonatwirkung sehr stark hervor, obgleich der Carbonatgehalt des verwendeten Kaliumhydroxyds nicht besonders groß war.

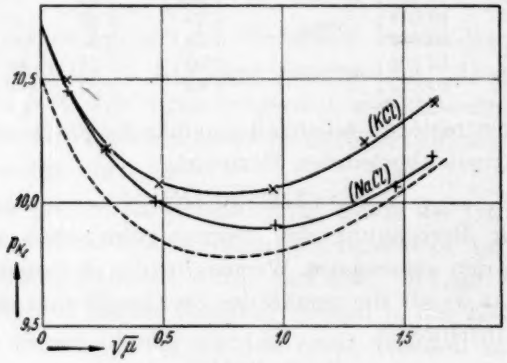


Abb. 1.

Die Versuchsergebnisse über die Carbonatwirkung.

Bei allen Titrationen wurde eine und dieselbe bestimmte Menge Natriumhydroxyd verbraucht, während die Molarität der Lösung in bezug auf Natriumcarbonat variiert wurde. Die $NaOH—Na_2CO_3$-Lösung wurde mit der $MgCl_2$-Lösung titriert.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt. In den Tabellen 5 bis 11 sind die einzelnen Titrationen wiedergegeben. In den Tabellen bedeuten:

C_{NaOH} und C_{MgCl_2} die Normalitäten der verwendeten Lösungen,
a_{NaOH} die zugefügte Menge der *NaOH*-Lösung,
a_{MgCl_2} die zugefügte Menge der $MgCl_2$-Lösung im Wendepunkte,
V das Endvolumen der Titration in cm³,
E_m das Wendepunktspotential in mV,
ΔE_{max} den maximalen Potentialsprung in mV,
Δa den einzelnen Zusatz von $MgCl_2$-Lösung in cm³.

Die während der Titration zugefügten Mengen der $MgCl_2$-Lösung sind in Tropfen (t) und in cm³ (a) angegeben worden.

Tabelle 3.

$c \cdot 10^3$	$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^{10}$	$K' \cdot 10^4$	$K'' \cdot 10^4$	Δp_H	Δp_{aH}	$(c_B - c_{Mg}) \cdot 10^3$ beob.	ber.
0·835	0·119	3·30	0·365	1·75	1·86	0·161	0·208	0·7	0·64
1·67	0·130	3·89	0·383	1·72	2·09	0·228	0·267	0·6	0·74
3·34	0·148	4·80	0·414	1·67	2·15	0·312	0·327	0·6	0·83
8·10	0·191	6·39	0·486	1·56	2·52	0·418	0·452	0·8	1·01
16·25	0·247	8·84	0·594	1·44	1·53	0·567	0·566	0·8	1·15
32·5	0·331	11·5	0·746	1·30	1·46	0·671	0·677	0·8	1·34
65·0	0·455	14·9	0·955	1·13	1·29	0·783	0·762	0·2	1·52

Tabelle 4.

$c \cdot 10^3$	$[CO_3] \cdot 10^3$	$[HCO_3^-] \cdot 10^3$	$[MgHCO_3^+] \cdot 10^3$	$[Mg^{++}] \cdot 10^3$	$[OH^-] \cdot 10^3$
0·835	0·682	0·126	0·028	0·041	0·947
1·67	1·42	0·213	0·035	0·030	1·127
3·34	2·94	0·359	0·043	0·022	1·37
8·10	7·42	0·632	0·050	0·015	1·82
16·25	15·23	0·956	0·058	0·011	2·30
32·5	31·0	1·38	0·065	0·009	2·94
65·0	63·0	1·94	0·073	0·007	3·69

Tabelle 5.

$C_{NaOH} = 0·1006.$ $C_{MgCl_2} = 0·2304.$
$a_{NaCH} = 7·000.$ $a_{MgCl_2} = 2·865.$
$c = 0·835 \cdot 10^{-3}.$

t	a	E	ΔE
0	2·532	989·9	7·25
8	2·680	982·65	9·35
16	2·826	973·3	10·0
24	2·974	963·3	8·2
32	3·121	955·1	

$V = 59·87.$ $E_m = 970·6.$
$\Delta E_{max} = 10·17.$
$\Delta a = 0·1472.$ $P = 3·30 \cdot 10^{-3}.$
$[OH^-]_m = 0·947 \cdot 10^{-3}.$ $K'' = 1·86 \cdot 10^{-4}.$

Tabelle 6.

$C_{NaOH} = 0·1007.$ $C_{MgCl_2} = 0·2304.$
$a_{NaOH} = 7·000.$ $a_{MgCl_2} = 2·899.$
$c = 1·67 \cdot 10^{-3}.$

t	a	E	ΔE
0	2·682	986·2	8·0
8	2·830	978·2	8·55
16	2·978	969·65	7·95
24	3·124	961·7	5·50
32	3·270	956·2	

$V = 59·90.$ $E_m = 974·1.$
$\Delta E_{max} = 8·60.$
$\Delta a = 0·147.$ $P = 3·89 \cdot 10^{-3}.$
$[OH^-]_m = 1·105 \cdot 10^{-3}.$ $K'' = 2·09 \cdot 10^{-4}.$

Tabelle 7.

$C_{NaOH} = 0·1006.$ $C_{MgCl_2} = 0·2304.$
$a_{NaOH} = 7·000.$ $a_{MgCl_2} = 2·909.$
$c = 3·34 \cdot 10^{-3}.$

t	a	E	ΔE
0	2·703	987·05	6·6
8	2·850	980·45	7·25
16	2·996	973·2	6·3
24	3·142	966·6	

$V = 56·70.$ $E_m = 977·6.$
$\Delta E_{max} = 7·32.$
$\Delta a = 0·1463.$ $P = 4·80 \cdot 10^{-3}.$
$[OH^-]_m = 1·34 \cdot 10^{-3}.$ $K'' = 2·15 \cdot 10^{-4}.$

Tabelle 8.

$C_{NaOH} = 0·1006.$ $C_{MgCl_2} = 0·6144.$
$a_{NaOH} = 7·000.$ $a_{MgCl_2} = 1·074.$
$c = 8·10 \cdot 10^{-3}.$

t	a	E	ΔE
0	0·956	995·6	6·6
4	1·033	989·0	7·5
8	1·110	981·0	6·7
12	1·188	974·8	

$V = 58·07.$ $E_m = 985·0.$
$\Delta E_{max} = 7·57.$
$\Delta a = 0·0773.$ $P = 6·39 \cdot 10^{-3}.$
$[OH^-]_m = 1·71 \cdot 10^{-3}.$ $K'' = 2·52 \cdot 10^{-4}.$

Tabelle 9.

$C_{NaOH} = 0{\cdot}1006.$ $C_{MgCl_2} = 0{\cdot}6144.$
$a_{NaOH} = 7{\cdot}000.$ $a_{MgCl_2} = 1{\cdot}072.$
$c = 16{\cdot}25 \cdot 10^{-3}.$

t	a	E	ΔE
0	0·842	1007·0	7·0
6	0·952	1000·0	7·5
12	1·061	992·5	7·6
18	1·170	984·9	6·8
24	1·278	978·1	

$V = 58{\cdot}07.$ $E_m = 991{\cdot}7.$
$\Delta E_{max} = 7{\cdot}71.$
$\Delta a = 0{\cdot}109.$ $P = 8{\cdot}84 \cdot 10^{-3}.$
$[OH^-]_m = 2{\cdot}41 \cdot 10^{-3}.$ $K'' = 1{\cdot}53 \cdot 10^{-4}.$

Tabelle 10.

$C_{NaOH} = 0{\cdot}1006.$ $C_{MgCl_2} = 0{\cdot}6144.$
$a_{NaOH} = 7{\cdot}000.$ $a_{MgCl_2} = 1{\cdot}074.$
$c = 32{\cdot}5 \cdot 10^{-3}.$

t	a	E	ΔE
0	0·508	1023·2	5·7
9	0·670	1017·5	6·9
18	0·831	1010·6	8·0
27	0·992	1002·6	8·7
36	1·153	993·9	8·0
45	1·316	985·9	6·0
54	1·478	979·9	

$V = 58{\cdot}07.$ $E_m = 998{\cdot}3.$
$\Delta E_{max} = 8{\cdot}76.$
$\Delta a = 0{\cdot}1617.$ $P = 11{\cdot}5 \cdot 10^{-3}.$
$[OH^-]_m = 3{\cdot}06 \cdot 10^{-3}.$ $K'' = 1{\cdot}46 \cdot 10^{-4}.$

Tabelle 11.

$C_{NaOH} = 0{\cdot}1006.$ $C_{MgCl_2} = 0{\cdot}6144.$
$a_{NaOH} = 7{\cdot}000.$ $a_{MgCl_2} = 1{\cdot}131.$
$c = 65{\cdot}0 \cdot 10^{-3}.$

t	a	E	ΔE
0	0·663	1021·2	6·3
10	0·843	1014·9	7·2
20	1·022	1007·7	7·5
30	1·202	1000·2	7·3
40	1·382	992·9	

$V = 58{\cdot}13.$ $E_m = 1003{\cdot}3.$ $\Delta E_{max} = 7{\cdot}52.$
$\Delta a = 0{\cdot}1798.$ $P = 14{\cdot}9 \cdot 10^{-3}.$
$[OH^-]_m = 3{\cdot}96 \cdot 10^{-3}.$ $K'' = 1{\cdot}29 \cdot 10^{-4}.$

Die K'- und K_I-Werte sind unter Verwendung der in *NaCl*-Lösungen geltenden Koeffizientenwerte nach den Gleichungen (29), (30) und (32) berechnet worden. Die K''-Werte wurden mit Hilfe der Gleichungen (25) und (28) gewonnen. Eine regelmäßige Elektrolytwirkung läßt sich in diesen K''-Werten kaum beobachten. Dies ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß die Konstante K'' nur in den Korrektionstermen vorkommt. Es ist natürlich möglich, daß bei höheren Carbonatkonzentrationen undissoziiertes Magnesiumcarbonat oder Magnesiumhydrocarbonat einen Einfluß auf die Titrierkurve auszuüben beginnt.

In Abb. 2 ist der Minimumwert der Pufferkapazität als Funktion von $\sqrt{c}$ dargestellt. Die ausgezogene Kurve ist nach den Gleichungen (24)

und (25) gezeichnet, wobei der Mittelwert $K'' = 2 \cdot 10^{-4}$ verwendet wurde. Die gemessenen Werte sind durch Kreuze markiert. Wenn die unbekannte Elektrolytwirkung auf K'' berücksichtigt würde, würden sich die berechneten und die gemessenen P-Werte bei größerem Carbonatgehalt etwas mehr voneinander unterscheiden. Die gestrichelte Kurve wurde nach den Gleichungen (10) bis (13) gezeichnet. Wie ersichtlich, können diese Gleichungen nicht die Carbonatwirkung erklären.

Um die abgeleiteten Gleichungen weiter zu prüfen, wurden die durch Carbonatzusätze verursachten Veränderungen der Wende-

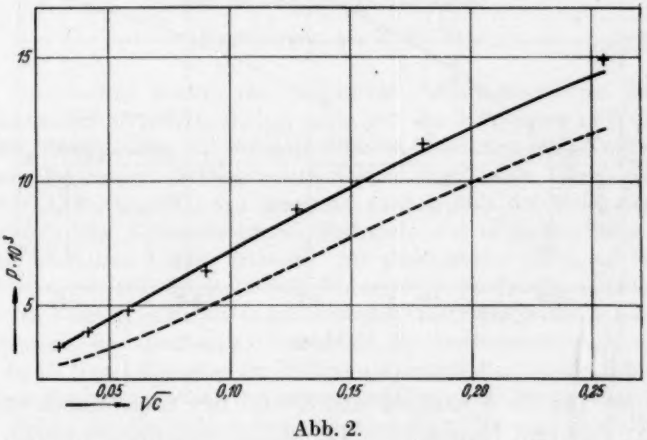


Abb. 2.

punktswerte von pH und paH berechnet. Für den pOH-Wert im Wendepunkte unter Verwendung carbonatfreier Lösungen wurde mit Hilfe der Gleichung (32) und der Beziehung[1]):

$$[OH^-]_m = 2\sqrt[3]{K_l} \tag{34}$$

der Wert 3·185 erhalten. Mittels dieses Wertes und der in den Tabellen 5 bis 11 mitgeteilten $[OH^-]_m$-Werte sind die Δp_H-Werte der Tabelle 3 berechnet worden. Für das Wendepunktspotential unter Verwendung carbonatfreier Lösungen wurde der Wert 958·3 mV erhalten. Mit Hilfe dieses Wertes und der in den Tabellen 5 bis 11 angegebenen E_m-Werte wurden die ΔpaH-Werte der Tabelle 3 berechnet.

In Abb. 3 sind ΔpH und ΔpaH als Funktionen von $\sqrt{c}$ aufgetragen. Die ausgezogene Kurve wurde unter der Voraussetzung

[1]) Näsänen, loc. cit.

$K'' = 2 \cdot 10^{-4}$ gezeichnet. Die gestrichelte Kurve stellt die nach den Gleichungen (12) und (13) berechneten Werte dar.

Die berechneten und die beobachteten Werte für die Differenz $c_B - c_{Mg}$ stimmen verhältnismäßig gut überein, wenn man bedenkt, daß die Genauigkeit der Wendepunktsbestimmung mit wachsendem Carbonatgehalt stark abnimmt.

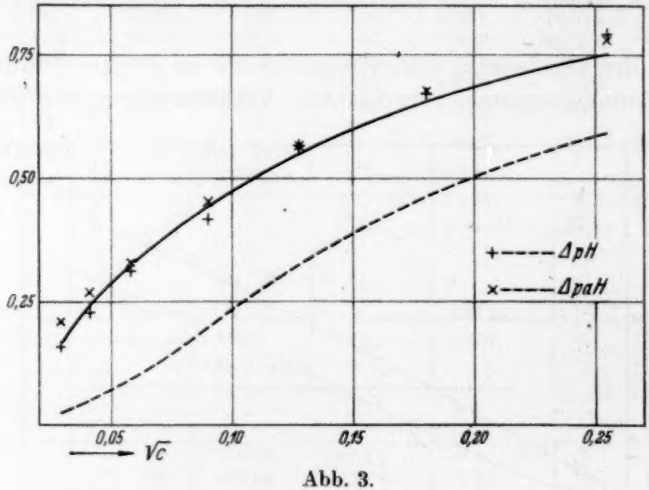


Abb. 3.

In der Tabelle 4 sind die auf Grund der Gleichungen (3), (19), (20), (21) und (25) berechneten Wendepunktskonzentrationen der in der Lösung im Gleichgewicht befindlichen Ionen bei den untersuchten Carbonatkonzentrationen zusammengestellt. In diesen Berechnungen ist vorausgesetzt, daß $K'' = 2 \cdot 10^{-4}$ beträgt.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Carbonatwirkung bei der Titration von Magnesiumchlorid mit Alkalihydroxyd besonders bei kleineren Carbonatzusätzen, unter Heranziehung des Ions $MgHCO_3^+$ befriedigend geklärt wird. Dagegen können die einfacheren Gleichungen (10) bis (13) die Carbonatwirkung nicht erläutern.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Über hochmolekulare, anorganische Verbindungen vom Typus der Heteropolysäuren, ihre Struktur, Eigenschaften und Bildungsweise.

II. Mitteilung:

Über die Metawolframsäure, die 1-Phosphor-12-Wolframsäure und die 1-Phosphor-9-Wolframsäure (Luteophosphorwolframsäure).

Von

Gerhart Jander und Fritz Exner.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 41.)

1. Verschiedene Serien von Molekulargewichtsbestimmungen mit Alkalimetawolframaten $Na_6[H_2O_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$, mit der 1-Phosphor-12-Wolframsäure $H_3H_4[PO_4(W_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq]$ und ihren löslichen Salzen und endlich mit der Luteophosphorwolframsäure (2-Phosphor-18-Wolframsäure) und ihrem Natriumsalz $Na_6H_4[(PO_4)_2(W_3O_9)_6(OH)_4 \cdot aq]$ lassen die Abhängigkeit des Molekularzustandes von der $[H^+]$, der Konzentration an Wolframat und in einigen Fällen von dem Alter der wässerigen Lösung erkennen. Mit abnehmender $[H^+]$ und Wolframatkonzentration werden die genannten Heteropolyverbindungen hydrolytisch gespalten. Der Vorgang ist für alle in qualitativer Hinsicht der gleiche, in quantitativer Hinsicht zeigen sich spezifische Unterschiede. Am empfindlichsten gegen eine Abnahme der $[H^+]$ und besonders der Wolframatkonzentration erweist sich die Luteophosphorwolframsäure, relativ am unempfindlichsten die Metawolframsäure.

2. Bei der als vollständig reversibel festgestellten Hydrolyse dieser Heteropolyverbindungen treten als erste Hydrolyseprodukte in allen Fällen die gleichen Aufbaukomponenten in Erscheinung, welche ihrerseits über einen größeren Bereich der $[H^+]$ der wässerigen Lösungen stabil sind. Es handelt sich um die Hexawolframsäure und um die 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure. Erst unterhalb einer $[H^+]$ von 10^{-6} bis 10^{-7} tritt weitere hydrolytische Aufspaltung dieser Komponenten zu einfachen Phosphaten und normalen Monowolframaten ein. Die Metawolframsäure ist ein aus zwei Molekülen Hexawolframsäure bestehender Dodekawolframsäurekomplex, die 1-Phosphor-12-Wolframsäure setzt sich aus 1 Molekül Hexawolframsäure und 1 Molekül 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Form I, farblos) zusammen und die Luteowolframsäure (2-Phosphor-18-Wolframsäure) aus 1 Molekül Hexawolframsäure und 2 Molekülen 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Form II, Luteoform). Es besteht jedoch, wie eben angedeutet, offenbar ein konstitutioneller Unterschied zwischen der farblosen Form I der 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure, welche Aufbaukomponente der 1-Phosphor-12-Wolframsäure ist, und der gelben Form II (Luteoform) der 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure, die Bestandteil der 2-Phosphor-18-Wolframsäure ist, denn auch in verdünnten Lösungen der Luteophosphorwolframsäure, in denen nur ihre Hydrolyseprodukte, eben die 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure, vorliegen, bleibt die gelbe Farbe erhalten.

3. Die 1-Phosphor-12-Wolframsäure, der nach Röntgenuntersuchungen die Strukturformel $H_3[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ zukommt, die also nur dreibasisch sein sollte, erweist sich in einigen ihrer Salztypen und bei potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen in hochkonzentrierter Lösung zweifellos als siebenbasisch $H_3H_4[PO_4(W_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq]$; von den sieben sauren Wasserstoffatomen sind drei beweglicher.

Vor einiger Zeit[1]) haben wir begonnen, über eine bemerkenswerte Klasse höhermolekularer, anorganischer Verbindungen, nämlich die Heteropolysäuren, und zwar zunächst die der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe, zusammenfassend zu berichten. Es wurde das Allgemeine über die Heteropolyverbindungen behandelt, dann wurden die Ergebnisse der röntgenographischen Aufnahmen, ferner die chemischen Eigenschaften der Heteropolysäuren in Beziehung zu den Strukturbildern, der Mechanismus der Bildung von Isopoly- und Heteropoly-Wolframsäuren aus der Monowolframsäure sowie die Molekulargewichte, die bei der Untersuchung verdünnter wässeriger Lösungen nach der Diffusionsmethode erhalten sind, erörtert. Zum Schluß wurden dann die Ergebnisse neuerer Untersuchungen über das Molekulargewicht der Metawolframate in Abhängigkeit von ihrer eigenen Konzentration und der $[H^+]$ der Lösung besprochen. Die Schwierigkeiten und Widersprüche, die früher zwischen dem zu bestehen schienen, was man aus den Röntgenaufnahmen bezüglich der Chemie und der Molekulargröße der Heteropolyverbindungen der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe in wässeriger Lösung erwarten mußte und dem, was man bis dahin tatsächlich beobachtet hatte, sind nunmehr vollständig beseitigt. Ein zwanglos erscheinendes, in den großen Zügen einheitliches Gesamtbild hat sich so von dieser interessanten Verbindungsklasse ergeben. Diese Art Untersuchungen wurde fortgesetzt und auch auf andere Heteropolyverbindungen, die nicht der Grenzreihe (1-Metalloid-12-Metallsäurereihe) angehören, ausgedehnt. Die Versuche, über die im nachfolgenden berichtet wird, schließen unmittelbar an die damals gegebenen Mitteilungen an.

1. Die Wolframsäure, Hexawolframsäure, Metawolframsäure und die Wolframyl-Verbindungen.

Die Alkalimetawolframate, die zur Gruppe der Heteropolyverbindungen gehören und nach den Röntgenbildern Salze einer 12fach aggregierten Polywolframsäure sind, sind verhältnismäßig leicht in

[1]) G. Jander, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 149ff.

Wasser löslich und liegen, wie Dialyseversuche lehrten, in hochkonzentrierter Lösung in einem Bereich der $[H^+]$ von $10^{-1{\cdot}5}$ bis 10^{-3} auch in einer entsprechenden, molekularen Verteilung vor; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser werden sie hydrolytisch zu je 2 Molekülen Hexawolframaten aufgespalten. Die gleiche Aufspaltung tritt ein, wenn das p_H der Lösungen größer als 3 wird. Mit abnehmender $[H^+]$ gehen die zunächst entstandenen saureren Anionen der Hexawolframsäure in die weniger sauren Anionen der Parawolframsäure über, die aber der Molekulargröße nach ebenfalls der Hexawolframsäure zugehören. Von diesem Anion leiten sich die in der Literatur zahlreich beschriebenen und gut bekannten Parawolframate ab. Bei weiterem Laugenzusatz, also weiter fallender $[H^+]$, werden auch die Parawolframate aufgespalten, es entstehen Lösungen der normalen Monowolframate. Alle diese Vorgänge sind reversibel, die Gleichgewichte werden maßgeblich von der $[H^+]$ beeinflußt.

$$[H_2O_4(W_3O_9)_4\cdot aq]^{6-} + 8H_2O = 2[(OH)_3(W_3O_9)_2\cdot aq]^{3-} + 6H_2O$$

(Metawolframat-Anion)

$$\rightleftarrows 2[H_3W_6O_{21}\cdot aq]^{3-} + 6H_2O = 4H^+ + 2[HW_6O_{21}\cdot aq]^{5-} + 6H_2O$$

Parawolframat-Anion

$$\rightleftarrows 6H^+ + 12(HWO_4\cdot aq)^- \quad = 18H^+ + 12(WO_4\cdot aq)^{2-}$$

Anion normaler Monowolframate.

Wir haben uns nun noch einmal besonders davon überzeugt, daß auch der Vorgang der hydrolytischen Aufspaltung der Metawolframate zu je zwei Molekülen Hexawolframsäure im Bereich der $[H^+]$ von $10^{-1{\cdot}5}$ bis 10^{-3} in Abhängigkeit von der Konzentration an Wolframat reversibel ist, also nicht nur von links nach rechts im Sinne einer Aufspaltung, sondern auch von rechts nach links im Sinne eines Aufbaues erfolgt. Eine konzentrierte Lösung von Natriummonowolframat ($Na_2WO_4\cdot 2H_2O$) wurde mit Salpetersäure bis auf die $[H^+]$ $10^{-2{\cdot}7}$ langsam und unter Umrühren angesäuert, ihre Molarität an WO_3 war danach 1·2. Der Dialysekoeffizient λ wurde bei Gegenwart eines ausreichenden Überschusses an indifferentem Fremdelektrolyt in bekannter Weise[1]) unter Verwendung von genügend weitporiger Cellamembran festgestellt und mit dem verglichen, welcher für Monowolframate bzw. Hexawolframate in verdünnteren wässerigen Lösungen definierter $[H^+]$ erhalten wird.

[1]) G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325; **187** (1940) 13.

Tabelle 1. Dialysekoeffizienten λ von Natriummetawolframat, Natriumpara(hexa)wolframat und Natriummonowolframat in Abhängigkeit von der $[H^+]$ und der Wolframatkonzentration der Lösung. Temperatur 23° C. Dialysedauer 1 bis 2 Stunden.

Versuchsreihe	Dialysierender Stoff	Konzentration an WO_3	Indifferenter Fremdelektrolyt	p_H	$\lambda \cdot z$	$(\lambda \cdot z)^2$
1	Natriummonowolframat	0·1 mol.	1 norm. $NaNO_3$	bis 8	0·609	0·371
2	Natriumhexa(para)-wolframat	0·1 mol.	1 norm. $NaNO_3$	6—1·5	0·249	0·062
3	Natriummetawolframat	1·2 mol.!	2 norm. $NaNO_3$	3—1·5	0·173	0·030

Die mit der Zähigkeit z der jeweiligen Innenlösung multiplizierten Dialysekoeffizienten λ sind Mittelwerte aus vier bis sechs Einzelversuchen.

Die Quadratwerte $(\lambda \cdot z)^2$ sind den Molekulargewichten der gelösten Wolframationen umgekehrt proportional. Wir sehen, daß bei der 3. Versuchsreihe in den hochkonzentrierten Wolframatlösungen der $[H^+]$ zwischen 10^{-3} und $10^{-1 \cdot 5}$ Metawolframate (Dodekawolframate) vorliegen, denn der Wert des Quadrates aus Dialysekoeffizient und Zähigkeit ist halb so groß wie beim Natriumhexawolframat und beträgt etwa ein Zwölftel des Wertes vom Natriummonowolframat.

Es bilden sich also die Metawolframate nicht nur unter besonderen[1]), geheimnisvollen Versuchsbedingungen und zerfallen nach ihrer präparativen Bereitung dann wieder, wenn man von ihnen eine wässerige Auflösung herstellt. Wie man sieht, kann man vielmehr bequem eine stabile Lösung von ihnen erhalten, wenn man genügend hochkonzentrierte Lösungen von Alkaliwolframaten (1 mol. und höher konzentriert!) durch vorsichtig und allmählich erfolgendes Ansäuern mit Mineralsäure (HNO_3 oder $HClO_4$) auf eine $[H^+]$ zwischen 10^{-3} bis 10^{-2} bringt. Nicht ganz so einfach allerdings ist wegen der großen Löslichkeit der Natriummetawolframate ihre präparative Reinherstellung aus solchen Lösungen, die ja stets noch erhebliche Mengen an Natriumperchlorat oder Natriumnitrat enthalten.

Aus verdünnteren Alkaliwolframatlösungen scheidet sich bekanntlich beim Versetzen mit Mineralsäuren bis zum Äquivalenzpunkt und darüber hinaus je nach der $[H^+]$ und Wolframatkonzentration mehr oder weniger schnell unlösliches „Wolframsäurehydrat" ab.

[1]) C. Scheibler, J. prakt. Chem. I **80** (1860) 204; **83** (1861) 273.

Dies ist nun auch der Fall, wenn man von konzentrierteren Wolframatlösungen, in denen also innerhalb des Bereiches der $[H^+]$ von 10^{-3} bis $10^{-1.5}$ Metawolframate (Dodekawolframate) vorliegen, ausgeht und sie stärker ansäuert. Sind jedoch in den Lösungen gleichzeitig Metalloidsäuren von der Art der Phosphor-, Arsen-, Borsäure und ähnlicher Säuren mehr vorhanden, so findet, wie wir wissen, keine Abscheidung von „Wolframsäurehydrat" statt. Die Lösungen bleiben auch beim Übersäuern vollkommen klar. In ihnen, die Heteropolyverbindungen enthalten, lassen sich die im stärker sauren Bereich bei einer $[H^+]$ von $10^{-1.5}$ und mehr vorliegenden Gleichgewichte und Verteilungszustände ohne weiteres untersuchen. Im Vergleich mit diesen Untersuchungen, über die weiter unten berichtet wird, ist nun von allergrößtem Interesse zu erfahren, was eigentlich im einzelnen in den Alkaliwolframatlösungen bei Abwesenheit der erwähnten Metalloidsäuren oberhalb der $[H^+] \sim 10^{-1.5}$ vor sich geht. Über die hierzu angestellten Versuche sei daher an dieser Stelle berichtet, obgleich sich herausgestellt hat, daß es sich hier nicht mehr um noch weitere Aggregationen zu noch höher molekularen Polysäuren handelt. Wir haben deswegen etwa 1 mol. Lösungen von Natriumwolframat ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) mit Salpetersäure weit über den Äquivalenzpunkt hinaus angesäuert und beobachtet. Die ersten Anteile von Wolframsäurehydrat fallen je nach der $[H^+]$ und der Wolframatkonzentration im Laufe der ersten 10 Stunden aus. Die Ausfällung ist aber keineswegs nach kurzer Zeit beendet, sondern ein Vorgang von langer Dauer. Die Abnahme des über dem Bodenkörper in der Lösung befindlichen Anteiles von Wolframverbindungen mit der Zeit ist durch die Skizze der Abb. 1 wiedergegeben.

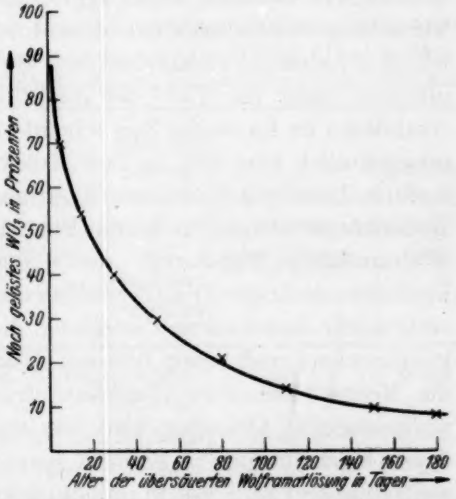


Abb. 1. Abnahme des WO_3-Gehaltes einer übersäuerten, etwa 1 mol. Natriumwolframatlösung mit der Zeit.

Wir sehen, daß in der übersäuerten Alkaliwolframatlösung nach 20tägigem Stehen bei Zimmertemperatur erst die Hälfte, nach 60tägigem Stehen drei Viertel und nach 6 Monaten bei weitem noch immer nicht alles ursprünglich gelöste Wolframat als unlösliches „Wolframsäurehydrat" ausgefällt ist. Man könnte nun meinen, daß diese Ausfällung von Wolframtrioxydhydrat so vor sich geht, daß die aus den Metawolframaten durch die überschüssige Mineralsäure in Freiheit gesetzte Dodekawolframsäure (Metawolframsäure) bei Steigerung der $[H^+]$ in ähnlicher Weise wie bisher zu noch höhermolekularen Gebilden weiter aggregiert und über Substanzen kolloiden Verteilungszustandes hinaus allmählich zu höchstmolekularen unlöslichen Produkten zusammentritt, die sich abscheiden. Das ist aber offenbar nicht der Fall; der Reaktionsmechanismus der langsamen Ausfällung im Laufe der Zeit scheint ein ganz anderer zu sein! Nimmt man nämlich von Zeit zu Zeit Molekulargewichtsbestimmungen der noch in Lösung befindlichen Wolframverbindungen in der über dem Bodenkörper stehenden, klaren Flüssigkeit vor, so findet man niemals wolframhaltige Substanzen des kolloiden Verteilungszustandes mit besonders niedrigen Dialysekoeffizienten, sondern — im Gegenteil! — stets solche molekularer Verteilung, die ein bedeutend kleineres Molekulargewicht und einen höheren Dialysekoeffizienten aufweisen als die Metawolframsäure (Dodekawolframsäure) und sogar die Hexawolframsäure! Offenbar wird die aus dem Natriummetawolframat durch Übersäuerung in Freiheit gesetzte Metawolframsäure (Dodekawolframsäure) zunächst in monomolekular verteiltes Wolframylnitrat — analog Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ — aufgespalten und übergeführt, das seinerseits nunmehr nach einem besonderen, ihm eigentümlichen Reaktionsmechanismus langsam hydrolysiert und im Laufe weiter Zeiträume unlösliches Wolframylhydroxyd (Wolframsäurehydrat) abscheidet.

$$Na_6[H_2O_4(W_3O_8)_4 \cdot aq] + 30\,HNO_3 \rightleftarrows 6\,NaNO_3 + 12\,(WO_2)(NO_3)_2 \cdot aq + 16\,H_2O$$

$$12\,(WO_2)(NO_3)_2 \cdot aq + 24\,HOH \rightleftarrows 24\,HNO_3 + 12[(WO_2)(OH)_2 \cdot aq].$$

Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten[1]) von

$$\frac{D_{\text{(Hexawolframat)}}}{D_{\text{(Uranylnitrat)}}} = \frac{0{\cdot}24}{0{\cdot}36}$$

[1]) G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **41** (1935) 18ff.; **43** (1936) 300ff.

und das analoge Verhältnis der Dialysekoeffizienten von

$$\frac{\lambda_{(\text{Hexawolframat})}}{\lambda_{(\text{Wolframylnitrat})}} = \frac{0{\cdot}25}{0{\cdot}35}$$

ist ein beinahe gleiches, und die im stark salpetersauren Gebiet gelöste Wolframverbindung muß daher in dem gleichen monomolekularen Verteilungszustand vorliegen wie die Uranylverbindungen. Die folgende Tabelle 2 läßt alle geschilderten Verhältnisse genauer erkennen. Die Dialysekoeffizienten ($\lambda \cdot z$) sind jeweils Mittelwerte aus vier bis fünf übereinstimmenden Parallelversuchen.

Tabelle 2. Dialysekoeffizienten der Natrium(para)wolframatanionen und der Wolframylkationen in angesäuerten (mit HNO_3) Alkaliwolframatlösungen. Temperatur: 23° C, Cellamembran C, Dialysedauer 1·5 bis 2 Stunden.

Versuchsreihe	Dialysierende Substanz	Konzentration an WO_3 in der über d. Bodenkörper befindlichen Lösung	Indifferenter Fremdelektrolyt	Alter der Lösung bei Durchführung des Dialyseversuches	$[H^+]$ bzw. Acidität der Lösung	Mittlerer Dialysekoeffizient ($\lambda \cdot z$)
1	Natriumhexawolframat	0·1 mol.	1 n. $NaNO_3$	0 bis ∞ Tage	10^{-4}	0·249
2	Gelöste, wolframhaltige	0·09 „	1 n. $NaNO_3$	20 Tage	0·125 norm. H^+	0·250
3		0·07 „	1 n. $NaNO_3$	15 Tage	0·25 „ H^+	0·297
4	Verbindung in der über dem Bodenkörper befindlichen, klaren Lösung	0·1 „	1 n. $NaNO_3$	0 Std.	0·5 „ H^+	0·223
5		0·05 „	1 n. $NaNO_3$	12 Tage	0·5 „ H^+	0·351
6		0·03 „	0·75 n. HNO_3	10 Tage	0·75 „ H^+	0·346
7		0·03 „	1 n. HNO_3	6 Tage	1 „ H^+	0·348

Zunächst einmal erkennen wir (Versuche 3 und 5 bis 7), daß bei Alkaliwolframatlösungen ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), die über den Äquivalenzpunkt hinaus stärker übersäuert und auf eine Normalität von 0·5 norm. freier HNO_3 und mehr gebracht sind, nach einigem Stehen und Absinken eines Wolframtrioxydhydratniederschlages Lösungen resultieren mit wolframhaltigen Teilchen gleichbleibenden, hohen Dialysevermögens, also mit recht niedrigem Molekulargewicht; das sind die eben besprochenen Lösungen, die das Wolfram nunmehr als Kation in Form von monomolekularem Wolframylnitrat, $(WO_2)(NO_3)_2$, enthalten dürften.

Aus den Versuchen 4 und 5 ergibt sich weiter, daß in den übersäuerten Alkaliwolframatlösungen unmittelbar nach der Herstellung zunächst wolframhaltige Teilchen mit einem niedrigeren Diffusionsvermögen, also mit höherem Molekulargewicht entstehen, als in den reinen Natriumparawolframatlösungen (Versuchsreihe 1) vorliegen. Wahrscheinlich wird zunächst einmal, wenigstens zum Teil, Metawolframat (Dodekawolframat) gebildet, das aber bald infolge der hohen $[H^+]$ der Lösung gemäß der eben gegebenen schematischen Formulierung zu Wolframylnitrat aufgespalten wird.

Die Wolframtrioxydhydratfällungen, die aus übersäuerten Alkaliparawolframat- oder Alkalimetawolframatlösungen beim Stehen sich in zunehmendem Maße allmählich bilden, sind also ganz etwas anderes — wenigstens unmittelbar nach ihrer Entstehung — als die Niederschläge von Wolframsäurehydrat, die man momentan erhalten kann, wenn man Lösungen von normalen Alkalimonowolframaten ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) schnell in Mineralsäuren gießt. Diese stellen offenbar die unlösliche, den normalen Alkaliwolframaten zugrunde liegende Wolframsäure $H_2WO_4 \cdot$aq vor, jene sind unlösliches Wolframylhydroxyd $(WO_2)(OH)_2 \cdot$aq, das sich, wie geschildert, infolge eines seinen Salzen eigentümlichen Hydrolysemechanismus im Laufe langer Zeiträume allmählich — gleichsam wie aus einer übersättigten Lösung — abscheidet.

Wir sind nunmehr in der Lage, ein vollständiges Diagramm über das Verhalten der weniger oder mehr angesäuerten Lösungen von Alkaliwolframaten zu geben, namentlich bezüglich der Abhängigkeit des Molekularzustandes und des Charakters der gelösten Verbindungen des sechswertigen Wolframs von der $[H^+]$ und der Eigenkonzentration an Wolframat in der wässerigen Lösung.

Wir sehen bei dem Kurvenzug der Abb. 2 das alkalische Gebiet AB bis zur $[H^+]$ 10^{-8}, in dem die normalen Monowolframate hohen Dialyse- und Diffusionsvermögens beständig sind, das Gleichgewichtsgebiet BC zwischen 10^{-8} und 10^{-6} und anschließend den Bereich der $[H^+]$ von 10^{-6} bis $10^{-1{\cdot}5}$ CDE, in welchem die Hexawolframsäure stabil ist. Bei hoher Eigenkonzentration von Wolframat jedoch (1·2 mol. und mehr) bilden sich im Bereich der $[H^+]$ von 10^{-3} bis $10^{-1{\cdot}5}$ die Metawolframate (Dodekawolframate) sehr niedrigen Dialysevermögens FG. Ihr Gleichgewichtszustand mit den Hexawolframaten in Abhängigkeit von der Wolframatkonzentration ist in der Abb. 2 durch die beiden Pfeile zwischen den Kurvenstücken DE und FG an-

gedeutet. Oberhalb der $[H^+]$ $10^{-1{\cdot}5}$, also rechts von den Punkten *E* und *G*, bleiben keine Polysäuren des sechswertigen Wolframs mehr auf die Dauer in Lösung; über kurz oder lang fällt „Wolframsäurehydrat" aus. Jenseits des isoelektrischen Punktes, im stärker sauren Gebiet mit mehr als 0·5 norm. freier Mineralsäure bilden sich monomolekularverteilte Wolframylverbindungen mit kationisch gebundenem Wolfram und mit einem relativ hohen Dialyse- und Diffusionsvermögen (Kurvenzug *HJ*), sie sind aber nicht lange in Lösung haltbar, werden hydrolysiert und scheiden Wolframylhydroxyd aus.

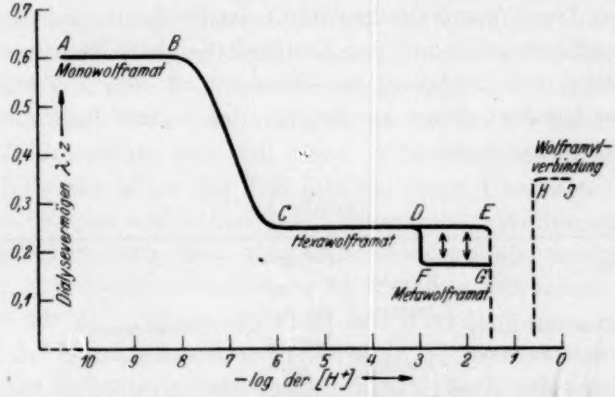


Abb. 2. Abhängigkeit des Molekularzustandes und Dialysevermögens von Mono- und Polywolframaten von der $[H^+]$ und der Wolframatkonzentration der wässerigen Lösung.

2. Die 1-Phosphor-12-Wolframsäure und ihre Salze.

In ähnlicher Weise, wie das für die Metawolframsäure und Metawolframate geschehen ist, wurde nun zunächst auch die wichtige Frage nach dem molekularen Verteilungszustand der 1-Phosphor-12-Wolframsäure und ihrer Salze in Abhängigkeit von der $[H^+]$ und der Eigenkonzentration der wässerigen Lösung untersucht. Wir stellten daher verschiedenartige Lösungen dieser Heteropolysäure und ihrer Salze her und unterwarfen die gelösten Stoffe bei Gegenwart eines ausreichenden Überschusses an indifferentem Fremdelektrolyt in bekannter Weise der Dialyse durch genügend weitporige Cellamembranen. Mit dem bekanntesten Natriumsalz der 1-Phosphor-12-Wolframsäure $Na_3[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ jedoch konnten in höherkonzentrierten Lösungen keine Dialyseversuche durchgeführt werden, da dieses Salz namentlich bei Gegenwart von Natriumnitrat nicht so

reichlich löslich ist, wie es hier erforderlich gewesen wäre. Die Lösungen der beiden Salze

$$Na_6H[PO_4(W_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq) \quad \text{und} \quad Na_7[PO_4(W_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq]$$

wurden durch Zugabe berechneter Mengen Natriumhydroxyd zu Auflösungen der freien 1-Phosphor-12-Wolframsäure erhalten. Alle Lösungen befanden sich im vollständigen Lösungsgleichgewicht und im stabilen Zustande, wie gelegentliche Kontrollen der Messungen von $[H^+]$ und Dialysekoeffizienten nach 2, 14 und 30 Tagen lehrten. Aus der nachfolgenden Tabelle 3 der Versuche sind die Ergebnisse zu ersehen. Die 6. Vertikalreihe enthält das Produkt aus dem mittleren Dialysekoeffizienten λ und der Zähigkeit der jeweiligen Innenlösung im Vergleich zur Zähigkeit des Wassers $= 1$, die 7. Vertikalspalte bringt das Quadrat dieses Ausdruckes, das ja dem Molekulargewicht umgekehrt proportional ist.

Tabelle 3.

Versuchsreihe	Gelöste und dialysierende Substanz	Konzentration der Lösung an WO_3	$[H^+]$ bzw. Normalität der Lösung an Salpetersäure	Indifferenter Fremdelektrolyt	$\lambda \cdot z$	$(\lambda \cdot z)^2$
1	Natriumhexawolframat	0·1 mol.	10^{-4}	1 norm. $NaNO_3$	0·249	0·062
2	1-Phosphor-12-Wolframsäure	0·1 „	10^{-2}	1 „ $NaNO_3$	0·233	0·058
3		0·1 „	$10^{-1\cdot6}$	1 „ $NaNO_3$	0·240	
4		0·1 „	$10^{-1\cdot4}$	1 „ $NaNO_3$	0·237	
5		0·1 „	10^{-1}	1 „ $NaNO_3$	0·250	
6		0·5 „	0·5 norm.	0·5 „ HNO_3	0·245	0·061
7		1·0 „	0·5 „	0·5 „ HNO_3	0·247	
8		1·5 „	0·5 „	0·5 „ HNO_3	0·193	0·037
9		2·0 „	0·5 „	0·5 „ HNO_3	0·171	0·030
10		2·5 „	0·5 „	0·5 „ HNO_3	0·172	
11	$Na_6H[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot (OH)_4 \cdot aq]$	1·2 „	$10^{-2\cdot62}$	2 „ $NaNO_3$	0·248	0·062
12		1·8 „	$10^{-2\cdot63}$	2 „ $NaNO_3$	0·193	0·037
13		2·4 „	$10^{-2\cdot66}$	2 „ $NaNO_3$	0·172	0·030
14	$Na_7[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot (OH)_4 \cdot aq]$	2·4 „	$10^{-2\cdot56}$	2 „ $NaNO_3$	0·248	0·062
15	1-Phosphor-12-Wolframsäure	0·1 „	0·25 n.	1 „ $NaNO_3$	0·280	0·078
16		0·1 „	0·5 n.	1 „ $NaNO_3$	0·289	0·083
17		0·1 „	1 n.	1 „ $NaNO_3$	0·294	0·086

Aus den Versuchsreihen 6 bis 14 ersehen wir, daß oberhalb der $[H^+]$ 10^{-3} sowohl die freie 1-Phosphor-12-Wolframsäure als auch ihre Salze — ebenso wie die Metawolframate in hochkonzentrierter Lösung — entsprechend den Erwartungen und in Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturbildern[1]) in einem molekularen Verteilungszustand vorliegen, der die Zusammengehörigkeit von 12 Wolframsäureresten zu einem einheitlichen Komplex deutlich erkennen läßt. Die den Molekulargewichten umgekehrt proportionalen Ausdrücke $(\lambda \cdot z)^2$ bei den Versuchsreihen 9, 10 und 13 sind halb so groß wie beim Natriumhexawolframat (Versuchsreihe 1). Die Heteropolyverbindungen müssen also doppelt so groß und schwer sein wie das Natriumhexawolframat. Während aber die Metawolframate innerhalb einer $[H^+]$ von 10^{-3} bis $10^{-1{\cdot}5}$ schon von einer Wolframatkonzentration von 1·2 mol. WO_3 an aufwärts als Dodekakomplex vorlagen, ist das bei der freien 1-Phosphor-12-Wolframsäure erst bei einer Wolframatkonzentration von 1·5 mol. WO_3 und höher der Fall und bei ihren Alkalisalzen gar erst von 2 mol. WO_3 an und höher. Die 1-Phosphor-12-Wolframsäure und ihre Salze erscheinen also überraschenderweise als weniger stark komplexe Heteropolyverbindungen als die Metawolframate.

Sinkt die $[H^+]$ der Lösung unter den Wert 10^{-3}, dann wird auch bei noch so hoher Eigenkonzentration an Wolframat der Dodekakomplex der Heteropolyverbindungen hydrolytisch aufgespalten und geht in seine beiden Teilstücke, die Hexawolframsäure und die 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure über. Das zeigt ein Vergleich der Ausdrücke $(\lambda \cdot z)^2$ bei Versuch 14 und bei Versuchsreihe 1. Bei zunehmender Verdünnung verschiebt sich der Gleichgewichtszustand zwischen der komplexen Heteropolysäure sowie deren Alkalisalzen und ihren beiden Hydrolyseprodukten immer mehr zugunsten dieser und zwar so, daß auch bei einer $[H^+]$ oberhalb 10^{-3} nur noch Hexawolframsäure und 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure vorhanden sind, wenn bei der Lösung der freien 1-Phosphor-12-Wolframsäure die Konzentration unter 2—1,5 mol. WO_3 und bei ihren Natriumsalzen unter 2·4—2 mol. WO_3 gesunken ist. Das zeigen die Versuchsreihen 12 und 11 sowie 8 bis 6, ferner alle Versuche von 5 bis 2, besonders ein Vergleich der Ausdrücke $(\lambda \cdot z)^2$. Die geschilderten Gleichgewichtszustände lassen sich wohl am besten folgendermaßen schematisch wiedergeben:

$$[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot \mathrm{aq}]^{3-} + 6\,H_2O = [H_3W_6O_{21} \cdot \mathrm{aq}]^{3-} + [(H_2PO_4)(H_3W_6O_{21} \cdot \mathrm{aq})]^{4-} + 4\,H^+.$$

[1]) G. Jander, Z. physikal. Chem. (A) 187 (1940) 154ff.

Erhöht man die Azidität über die $[H^+]$ $10^{-1.5}$ hinaus, so fallen im System der Phosphorwolframsäuren keine Niederschläge von Wolframsäurehydrat aus wie im System der Hexa- und Metawolframsäuren. Bei genügend hoher Eigenkonzentration (2 mol. an WO_3 und mehr) bleibt die komplexe 1-Phosphor-12-Wolframsäure erhalten, wie das Ergebnis der Dialyseversuche 9 und 10 zeigt. In verdünnteren Phosphor-Wolframatlösungen findet aber offenbar eine mit zunehmender Azidität zunehmende Überführung wenigstens eines Teiles der Wolframverbindung in Wolframylnitrat mit kationischem Wolfram statt, wie das gleichmäßige Ansteigen des Dialysevermögens

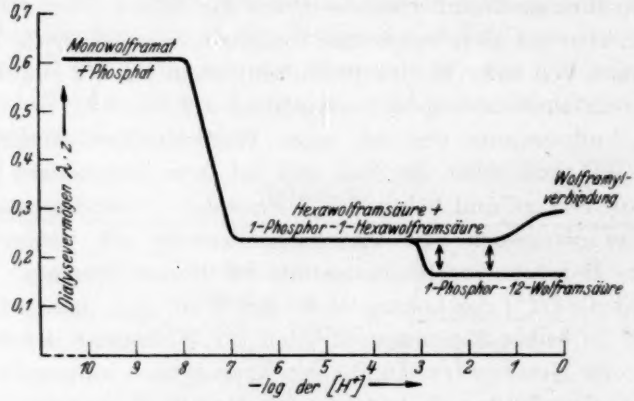


Abb. 3. Abhängigkeit des Molekularzustandes und Dialysevermögens von Monowolframat und Phosphorwolframat von der $[H^+]$ und der Wolframatkonzentration der wässerigen Lösung.

mit steigender Salpetersäurekonzentration bei den Versuchen 15, 16 und 17 lehrt.

Wir sind jetzt also in der Lage, ein vollständiges Diagramm über das Verhalten der 1-Phosphor-12-Wolframsäure in wässerigen Lösungen verschiedener $[H^+]$ und verschiedener Verdünnung zu geben. Nach den bisherigen Darlegungen sind die Kurvenzüge der Abb. 3 ohne weiteres verständlich. Man erkennt auch hier wieder oberhalb der $[H^+]$ 10^{-3} das Gebiet, in welchem der Gleichgewichtszustand zwischen der 1-Phosphor-12-Wolframsäure einerseits und ihren Teilstücken, der 1-Hexawolframsäure und 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure, andererseits überwiegend von der Eigenkonzentration der wässerigen Lösung an WO_3 abhängig ist. In der Skizze 3 ist dieses Gebiet besonders durch zwei Pfeile gekennzeichnet.

Nachdem nunmehr der Bereich der $[H^+]$ und der Konzentration an WO_3 genau bekannt ist, innerhalb dessen die 1-Phosphor-12-Wolframsäure eindeutig als Dodekawolframsäurekomplex beständig ist, kann die alte Streitfrage nach der Basizität dieser Heteropolysäure mit Aussicht auf eine klare Entscheidung erneut experimentell geprüft werden. Bereits in der I. Mitteilung[1]) wurde dargelegt, daß nach den Röntgenstrukturbildern von KEGGIN-BRAGG die 1-Phosphor-12-Wolframsäure $H_3[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ eine dreibasische hochmolekulare Komplexsäure sein müsse, daß aber von den Heteropolysäuren dieses Typus gelegentlich auch Salze des Silbers, des Quecksilbers (I) und des Guanidiniums präparativ dargestellt worden sind, die darauf hindeuten, daß die 1-Phosphor-12-Wolframsäure auch höherbasisch auftritt. Potentiometrische und konduktometrische Titrationen der freien Heteropolysäure in verdünnteren Lösungen mit Lauge, die mehrfach durchgeführt worden sind, konnten diese Frage, wie wir jetzt wissen, nicht klären; denn in ihnen liegt ja gar nicht mehr die Heteropolysäure in der Form des Dodekakomplexes vor, sondern nur noch in Form ihrer Hydrolyseprodukte, der Hexawolframsäure und der 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure. Wir haben demgemäß Lösungen der 1-Phosphor-12-Wolframsäure bereitet, die 0·2 mol. — also bezüglich der Konzentration an WO_3 2·4 mol. — waren, und mit 10 norm. Natronlauge potentiometrisch und konduktometrisch titriert. Bei der potentiometrischen Titration bedienten wir uns der Chinhydronelektrode. Die konduktometrischen Titrationen wurden mittels visueller Beobachtung und mit einem Leitfähigkeitsgefäß mit Umlauf und von hohem Widerstand (~ 300 Ohm nach Füllung mit der hochkonzentrierten Säure) durchgeführt[2]). Die nebenstehenden beiden Abb. 4 und 5 stellen die Versuchsergebnisse graphisch dar.

Aus dem Verlauf der potentiometrischen Titrationskurve (Abb. 4) ersehen wir eindeutig, daß nach Zusatz von 6 bis 7 Äquivalenten Natronlauge zu 1 Mol 1-Phosphor-12-Wolframsäure plötzlich ein starker Sprung über 4 Zehnerpotenzen der $[H^+]$ erfolgt. Aus den früheren Dialyseversuchen mußte gefolgert werden, daß in konzentrierten Lösungen der 1-Phosphor-12-Wolframsäure mindestens bis zum Zusatz von 6 Molen Natronlauge pro 1 Mol Heteropolysäure diese als Dodekakomplex erhalten bleibt. Die 1-Phosphor-12-Wolframsäure

[1]) G. JANDER, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 156. [2]) G. JANDER und A. EBERTS Z. Elektrochem. 41 (1935) 790. Hier ist auch die Form des Leitfähigkeitsgefäße, abgebildet.

muß also als (sechs- bis) siebenbasisch angesprochen werden. Die gleichen Schlußfolgerungen sind aus dem Verlauf der konduktometrischen Titrationskurve zu ziehen. Der Knick in der Richtungsänderung der Kurve nach Zusatz von 7 Äquivalenten Natronlauge zu 1 Mol der 1-Phosphor-12-Wolframsäure tritt mit aller Klarheit hervor. Aus dem Kurvenverlauf ist aber noch erheblich mehr zu entnehmen. Die sieben sauren Wasserstoffatome der Heteropolysäure sind nicht

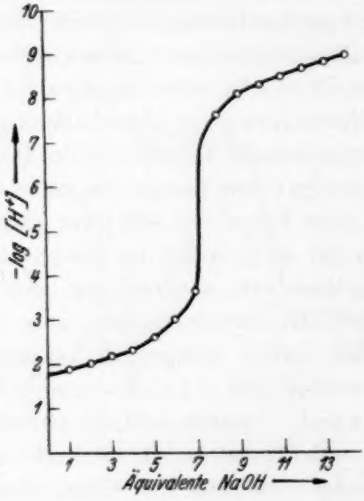


Abb. 4.

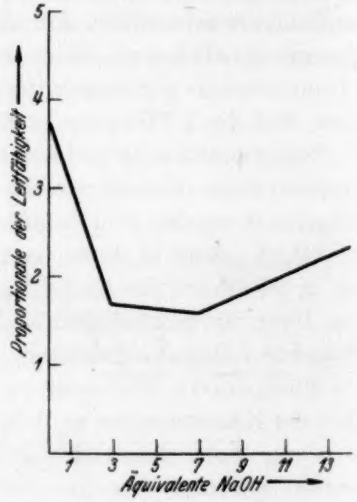


Abb. 5.

Abb. 4. Potentiometrische Titration einer 0·2 mol. 1-Phosphor-12-Wolframsäure mit 10 norm. Natronlauge.

Abb. 5. Konduktometrische Titration einer 0·2 mol. 1-Phosphor-12-Wolframsäure mit 10 norm. Natronlauge.

gleichwertig. Die ersten drei müssen leichter beweglich und leichter durch Metalle ersetzbar sein als die vier folgenden, denn nach Zugabe von genau 3 Äquivalenten *NaOH* zu 1 Mol 1-Phosphor-12-Wolframsäure ist eine starke Richtungsänderung im Verlauf der konduktometrischen Titrationskurve festzustellen.

Wenn wir nun noch einmal alle gewonnenen Erkenntnisse überblicken und die Vorgänge schematisch formulieren, so ergeben sich bezüglich der 1-Phosphor-12-Wolframsäure recht weitgehend geklärte Verhältnisse. Die 1-Phosphor-12-Wolframsäure ist nicht nur gemäß den Strukturuntersuchungen von Keggin eine dreibasische Hetero-

polysäure[1]), sondern bei bestimmten Versuchsbedingungen siebenbasisch. Es müssen also vier Wasserstoffe von den Konstitutionswassermolekülen (aq) des Dodekakomplexes unter dem Einfluß der großen Zahl von Wolframsäureresten bei steigendem Laugezusatz die Eigenschaften von Säurewasserstoffen annehmen können.

$$H_3[PO_4(W_3O_9)(aq+4HOH)] \rightleftarrows H_3H_4[PO_4(W_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq]^{2}).$$

Bei Abnahme der Konzentration an Heteropolyverbindung durch Verdünnen mit Wasser oder erst recht durch Laugenzusatz wird der Dodekakomplex hydrolytisch in seine beiden Aufbaukomponenten gespalten, in die Hexawolframsäure und in die 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure

$$[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]^{3-} + 6H_2O \rightleftarrows [H_3W_6O_{21} \cdot aq]^{3-} + [(H_2PO_4)(H_3W_6O_{21} \cdot aq)]^{4-} + 4H^+.$$

Bei noch weiterer Verminderung der $[H^+]$ durch Laugenzugabe findet schließlich hydrolytische Aufspaltung bis zur Monowolframsäure und Phosphorsäure statt.

$$[H_3W_3O_{21} \cdot aq]^{3-} + [(H_2PO_4)(H_3W_6O_{21} \cdot aq)]^{4-} + 6H_2O \rightleftarrows 20H^+ + 12(WO_4 \cdot aq)^{2-} + PO_4^{3-}.$$

Alles sind echte Gleichgewichte; beim Ansäuren und Konzentrieren wird die 1-Phosphor-12-Wolframsäure als Dodekakomplex zurückgebildet.

3. Über die 1-Phosphor-9-Wolframsäure bzw. 2-Phosphor-18-Wolframsäure (Luteophosphorwolframsäuren).

Im vorliegenden Zusammenhang war es nun von größtem Interesse, auch die Heteropolysäuren der anderen als der 1-Metalloid-12-Metallsäure-Reihe eingehender zu untersuchen, ihre Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Eigenkonzentration und der $[H^+]$ der wässerigen Lösungen festzustellen und die Art und Beschaffenheit ihrer Hydrolyseprodukte bzw. Aufbaukomponenten näher kennen zu

[1]) Man vergleiche in diesem Zusammenhang die kürzlich gegebenen Darlegungen von K. F. Jahr über die Heteropolyverbindungen [Naturwiss. **29** (1941) 505 u. 528] und die dort mitgeteilten, interessanten neuen Strukturvorschläge.

[2]) Bereits 1912 hat H. Copaux [Z. anorg. allg. Chem. **74** (1912) 363], allerdings ohne Kenntnis der Röntgenstrukturbilder, der Molekulargewichtsbestimmungen und der Gleichgewichtsverhältnisse in den Lösungen, den Vorschlag gemacht, die 1-Phosphor-12-Wolframsäure siebenbasisch zu formulieren und die drei bzw. vier sauren Wasserstoffatome gesondert zu schreiben.

lernen. Ein typischer Vertreter der besonders bemerkenswerten 1-Metalloid-9-Metallsäurereihe ist die 1-Phosphor-9-Wolframsäure; sie wird auch Luteophosphorwolframsäure genannt, da sie im festen und gelösten Zustande intensiv gelb gefärbt ist, während die 1-Phosphor-12-Wolframsäure und ihre Salze bekanntlich weiß aussehen. Nach allem, was wir bisher über die große Beständigkeit der ungefärbten Hexawolframsäure und der ebenfalls ungefärbten 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure als Spaltstücke und Aufbauelemente kennen gelernt haben, darf man wohl annehmen, daß sich die Luteophosphorwolframsäure aus den gleichen Komponenten zusammensetzt und eine 2-Phosphor-18-Wolframsäure, also eine 2-Phosphor-3-Hexawolframsäure ist. Allerdings muß man schon aus den Vorschriften zu ihrer Darstellung schließen, daß die Art der Verknüpfung der einfachen Säurereste zu den Teilstücken oder zum Gesamtkomplex durch Kondensation von anderer Art ist als bei den Vertretern der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe.

Die zitronengelbe Luteophosphorwolframsäure und ihre Salze werden nämlich nach KEHRMANN[1]) in der Weise bereitet, daß man zu einer heiß gesättigten, siedenden Lösung von 2 Gewichtsteilen Natriumwolframat ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) unter starkem Rühren vorsichtig 3 Gewichtsteile 50 bis 60%iger Phosphorsäure hinzugibt, wobei die Lösung ein gelbes Aussehen annimmt. Diese Lösung wird unter zeitweise erfolgendem Ersatz des verdampfenden Wassers 3 bis 5 Stunden lang gekocht, wobei eine Temperatur von 105° bis 110° C erreicht wird. Offenbar unvermeidliche Reduktionsprozesse, welche der Lösung im Laufe der Operation eine blaugrüne Farbe erteilt haben, werden durch vorsichtiges Zugeben von konzentrierter Salpetersäure am Schluß des Kochprozesses wieder rückgängig gemacht. Aus dieser nunmehr goldgelb gefärbten Lösung lassen sich das Natriumsalz $Na_6H_4[(PO_4)_2(W_3O_9)_6(OH)_4 \cdot aq]$[2]) durch Einengen und das Ammoniumsalz $(NH_4)_6H_4[(PO_4)_2(W_3O_9)_6(OH)_4 \cdot aq]$ durch Zugabe von festem Ammoniumnitrat gewinnen. Durch mehrfaches Umkristallisieren der zuerst erhaltenen Produkte aus wenig heißem Wasser werden die Salze gereinigt. Die freie Säure läßt sich am bequemsten aus ihren Salzen nach der Methode von DRECHSEL[3]) präparativ darstellen. Diese

[1]) F. KEHRMANN, Z. anorg. allg. Chem. **1** (1892) 431. [2]) Wie A. ROSENHEIM und J. JAENICKE gezeigt haben [Z. anorg. allg. Chem. **101** (1917) 261] ist die Luteophosphorwolframsäure mindestens zehnbasisch. [3]) E. DRECHSEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **20** (1887) 1454.

Darstellungsvorschriften deuten bereits an, daß die entstehenden Heteropolyverbindungen nicht durch Ionenreaktionen allein, sondern durch Molekülreaktionen gebildet werden.

Von dem so erhaltenen Natrium-und Ammoniumsalz der Luteophosphorwolframsäure bereiteten wir verschiedene wässerige Lösungen und untersuchten durch Feststellung des Dialysevermögens durch Cellamembranen den Molekularzustand in Abhängigkeit von der $[H^+]$, ferner von der Konzentration an WO_3 und dem Alter der Lösung. Die folgende Tabelle 4 gibt die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse wieder. Die 6. Vertikalrubrik enthält den mit der relativen Zähigkeit z der jeweiligen Innenlösung multiplizierten Dialysekoeffizienten λ, die 7. Vertikalspalte die Quadratwerte $(\lambda \cdot z)^2$, welche dem Molekulargewicht umgekehrt proportional sind.

Einige wichtige Ergebnisse, nämlich die Dialysekoeffizienten des Anions vom Natriumluteophosphorwolframat in Abhängigkeit von der WO_3-Konzentration der frisch bereiteten Lösung sind der größeren Eindringlichkeit wegen noch einmal besonders graphisch in der Skizze von Abb. 6 dargestellt.

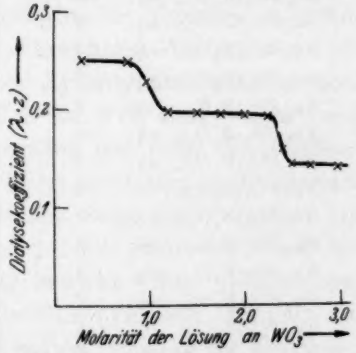


Abb. 6. Dialysevermögen und Molekularzustand des Natriumluteophosphorwolframats unmittelbar nach der Auflösung in Abhängigkeit von der Wolframatkonzentration der wässerigen Lösung.

Die Versuchsresultate, die aus der Tabelle 4 und dem Kurvenzug der Abb. 6 hervorgehen, sind sehr instruktiv und gewähren einen tiefen Einblick in die Verhältnisse, die in mehr oder weniger konzentrierten Auflösungen des Natriumluteophosphorwolframats bezüglich der Molekulargröße und der Beschaffenheit der Hydrolyseprodukte bzw. Aufbauelemente der Luteowolframsäure vorliegen.

In konzentrierten Lösungen, die 2·4 m und höher molar an WO_3 sind, ist in den frisch bereiteten Auflösungen des Luteophosphorwolframats dieses in einer Molekulargröße vorhanden, die dem Natriumsalz einer 2-Phosphor-3-Hexawolframsäure entspricht; denn die korrespondierenden Werte für $(\lambda \cdot z)^2$ betragen bei Versuch 12, 13 und 14 etwa ein Drittel vom Wert $(\lambda \cdot z)^2$ beim Natriumhexawolframat (Versuchsreihe 1), das Molekulargewicht des Luteophosphorwolfra-

Tabelle 4. Dialysekoeffizienten des Natriumluteophosphorwolframats in Abhängigkeit von seiner Eigenkonzentration und dem Alter der wässerigen Lösung. Temperatur: 23° C, Dialysedauer 2 Stunden, Cellamembran C.

Versuchsreihe	Dialysierende Substanz und Alter der Lösung in Tagen bei Beginn der Dialyseversuche	Konzentration der Lösung an WO_3	Indifferenter Fremdelektrolyt	p_H der Lösung	$(\lambda \cdot z)$	$(\lambda \cdot z)^2$
1	Natriumhexawolframat	0·1 mol.	1 norm. $NaNO_3$	4	0·249	0·062
2	$(NH_4)_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 Tage	0·3 „	1 „ $NaNO_3$	2·1	0·248	0·061
3	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	0·5 „	1 „ $NaNO_3$	2·3	0·246	
4	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	0·75 „	1 „ $NaNO_3$	2·3	0·250	
5	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	0·95 „	2 „ $NaNO_3$	2·3	0·232	
6	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	1·2 „	2 „ $NaNO_3$	2·2	0·202	0·041
7	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	1·5 „	3 „ $NaNO_3$	2·2	0·203	
8	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	1·75 „	3 „ $NaNO_3$	2·1	0·206	
9	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	2·0 „	3 „ $NaNO_3$	2·1	0·201	
10	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	2·25 „	4 „ $NaNO_3$	2·0	0·204	
11	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	2·4 „	4 „ $NaNO_3$	2·0	0·164	0·027
12	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	2·5 „	5 „ $NaNO_3$	2·1	0·148	0·021
13	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	2·7 „	5 „ $NaNO_3$	2·1	0·143	
14	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 „	3·0 „	5 „ $NaNO_3$	2·1	0·145	
15	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 4 „	1·5 „	3 „ $NaNO_3$	2·2	0·243	0·060
16	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 6 „	2·0 „	3 „ $NaNO_3$	2·1	0·251	0·063
17	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 2 „	2·7 „	5 „ $NaNO_3$	2·1	0·192	0·035
18	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 6 „	2·7 „	5 „ $NaNO_3$	2·1	0·246	0·062
19	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; (kurz aufgekocht und abgekühlt)	2·7 „	5 „ $NaNO_3$	2·1	0·247	
20	$Na_3PO_4(W_3O_9)_3 \cdot aq$; 0 Tage	2·7 „	5 „ $NaNO_3$	3·6!	0·253	

mats muß also dreimal so groß sein als das des Natriumpara(hexa)-wolframats. In Natriumluteophosphorwolframat-Lösungen hingegen, die in Bezug auf die WO_3-Konzentration nur 2·4 m bis 1·2 m an WO_3 sind, liegt unmittelbar nach der Auflösung das Natriumsalz einer $^1/_2$ 2-Phosphor-18-Wolframsäure, also einer 1-Phosphor-9-Wolframsäure, vor (Versuch 10, 9, 8, 7 und 6). Die $(\lambda \cdot z)^2$-Werte betragen zwei Drittel von denen des Natriumhexawolframats (Versuchsreihe 1); die Molekulargewichte sind demnach 3/2 des Natriumhexawolframats, entsprechen also denen des Natriumsalzes einer 1-Phosphor-9-Hexawolframsäure. In Natriumluteophosphorwolframat-Lösungen, die von vornherein nur 1 m an WO_3 und weniger konzentriert sind, liegt dieses gleich nach dem Auflösungsprozeß hydrolytisch in zwei Moleküle 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure und 1 Molekül Hexawolframsäure

gespalten vor. Die bisher erkannten Teilvorgänge lassen sich also folgendermaßen schematisch formulieren:

$$Na_6H_4[(PO_4)_2(W_3O_9)_6(OH)_4 \cdot aq] \rightleftarrows 2\,Na_3H_2[PO_4(W_3O_9)_3(OH)_2 \cdot aq]$$

$$2[H_2PO_4(W_3O_9)_3(OH)_2 \cdot aq]^{3-} + 5\,H_2O \rightleftarrows 2[(H_2PO_4)(H_3W_6O_{21} \cdot aq)]^{4-} + [H_3W_6O_{21} \cdot aq]^{3-} + 5\,H^+.$$

Die Versuche 9 und 16 sowie besonders 13, 17 und 18 zeigen, daß aber auch in Lösungen, die an WO_3 1·2 m und höher konzentriert sind, die nach dem Auflösungsvorgang jeweils zunächst vorliegende Form des Natriumluteophosphorwolframats mit höherem Molekulargewicht auf die Dauer nicht erhalten bleibt. Im Verlaufe mehrerer Tage werden sowohl die Anionen der 1-Phosphor-9-Wolframsäure als auch der 2-Phosphor-18-Wolframsäure hydrolytisch aufgespalten. Auch in wässerigen Lösungen, die 2·7 m an WO_3 sind, liegen nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur nur noch die Aufbaukomponenten, nämlich 2 Moleküle 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure und 1 Molekül Hexawolframsäure vor. Das zeigt ein Vergleich der $(\lambda \cdot z)^2$-Werte bei den Versuchen 16 und 18, mit dem von Versuchsreihe 1. Kurzes Aufkochen der Lösung bewirkt sofort vollständige, hydrolytische Aufspaltung in die Teilstücke (Versuch 19) und absichtliche Herabsetzung der $[H^+]$ der kalten, wässerigen Auflösung bis auf $10^{-3\cdot6}$ ebenfalls (Versuch 20)[1]).

Gleichwohl aber müssen die geschilderten Aufspaltungsreaktionen in Natriumluteophosphorwolframat-Lösung noch höherer Konzentration, die aber hier nicht mehr untersucht werden konnten, sehr leicht reversibel sein; denn beim Eindunsten bzw. Einengen der Lösungen kristallisiert unverändertes Natriumsalz der 2-Phosphor-18-Wolframsäure ohne Schwierigkeiten wieder aus.

Die Aufspaltungsreaktion übrigens von 2 Molekülen der 1-Phosphor-9-Wolframsäure zu 1 Molekül Hexawolframsäure und 2 Molekülen 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure müssen wir uns so vorstellen, daß von zwei Anionen der 1-Phosphor-9-Wolframsäure je der Rest einer Triwolframsäure vorübergehend losgelöst wird. Zwei solcher Triwolframsäuren lagern sich wegen ihrer Instabilität zu dem einheitlichen Anionkomplex der sehr stabilen Hexawolframsäure zusammen.

---

[1]) Aus allen mitgeteilten Befunden übrigens geht zwangsläufig hervor, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Natriumluteophosphorwolframats erheblich größer sein muß als die Geschwindigkeit der hydrolytischen Aufspaltung.

Die bei der Hydrolyse der 2-Phosphor-18-Wolframsäure schließlich entstehende 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Luteoform) muß eine andere Konstitution haben als die 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Form I) gleicher Molekulargröße, die Aufbaukomponente und Hydrolyseprodukt der 1-Phosphor-12-Wolframsäure ist. Offenbar ist, worauf schon bei der Beschreibung des Darstellungsverfahrens für das Natrium-Luteophosphorwolframat hingewiesen wurde, durch die lange Behandlung der Komponenten bei höherer Temperatur die Verknüpfung der Phosphorsäure und der Hexawolframsäure zur 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Luteoform) durch Kondensation besonders fest und stabil, während bei der Form I der 1-Phosphor-1-Hexa-wolframsäure — trotz ihrer großen Beständigkeit in einem weiten Bereich der $[H^+]$ — die Verknüpfung der Einzelbestandteile doch etwas weniger fest zu sein scheint. Diese beiden Formen haben nämlich in wässeriger Lösung ein sehr unterschiedliches Verhalten:

1. Die intensiv gelbe Farbe, die charakteristisch für die Luteophosphorwolframsäure und ihre Salze ist, bleibt auch in den weniger oder mehr verdünnten wässerigen Lösungen erhalten. Wie wir eben gesehen haben, liegt in ihnen aber nach einiger Zeit gar nicht mehr 2-Phosphor-18-Wolframsäure oder 1-Phosphor-9-Wolframsäure vor, sondern Hexawolframsäure und 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Luteoform). Die gelbe Farbe ist also nicht gebunden an den Gesamtkomplex der 2-Phosphor-18-Wolframsäure, sondern an eine seiner Aufbaukomponenten. Und das ist eben die besondere Form II (Luteoform) der 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure, die sich bei dem geschilderten, langen Kochprozeß und dem großen Überschuß an Phosphorsäure gebildet hat. Die 1-Phosphor-12-Wolframsäure und ihre Aufbaukomponenten bzw. Hydrolyseprodukte, die Hexawolframsäure und die 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure sind farblos.

2. Charakteristisch für die 1-Phosphor-12-Wolframsäure und ihre Aufbaukomponenten Hexawolframsäure und 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure ist ihr Verhalten gegen Ammoniumionen. Gibt man nämlich zu einer konzentrierten oder auch verdünnteren Lösung von 1-Phosphor-12-Wolframsäure die Lösung eines Ammoniumsalzes, so fällt sofort ein weißer kristalliner Niederschlag des schwerlöslichen Ammoniumsalzes $(NH_4)_3[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ aus. Das Ammoniumsalz der Luteophosphorwolframsäure $(NH_4)_6H_4[(PO_4)_2(W_3O_9)_6(OH)_4 \cdot aq]$ ist da-

gegen verhältnismäßig leicht löslich. Würden nun bei der Auflösung und Hydrolyse des Ammoniumsalzes der Luteophosphorwolframsäure dieselben Hydrolyseprodukte bzw. Aufbaukomponenten entstehen, wie bei der 1-Phosphor-12-Wolframsäure, so müßte sich das eben erwähnte schwerlösliche Ammoniumsalz der 1-Phosphor-12-Wolframsäure $(NH_4)_3[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ abscheiden. Eine derartige Fällung ist jedoch niemals — auch nicht in Spuren! — beobachtet worden, selbst nicht bei langem Stehen verdünnterer Lösungen.

3. Auffällig ist die äußerst leichte Reduzierbarkeit des sechswertigen Wolframs zu grün bis blaugrün gefärbten Verbindungen in den Lösungen der Salze der 2-Phosphor-18-Wolframsäure und ihrer Hydrolyseprodukte. Diese Erscheinung tritt bei den Lösungen der Heteropolywolframsäuren der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe (Grenzverbindungen) bei weitem nicht so stark hervor.

4. Die Dialyseversuche mit der 1-Phosphor-12-Wolframsäure und ihren Natriumsalzen hatten ergeben, daß diese von einer Eigenkonzentration von 1·5 m bzw. 2·0 m WO_3 an in wässeriger Lösung als Dodekakomplex beständig blieben und ein für diesen charakteristisches Dialysevermögen zeigten. Bei den Lösungen des Natriumsalzes der 2-Phosphor-18-Wolframsäure aber ist festgestellt worden, daß in ihnen noch bei einer Konzentration von 2·5 m WO_3 und mehr das Anion der Luteophosphorwolframsäure mit der Zeit hydrolytisch aufgespalten und in 2 Moleküle 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Luteoform) und 1 Molekül Hexawolframsäure übergeführt wird. Wäre nun diese 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Luteoform) identisch mit der Aufbaukomponente „1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Form I)" der 1-Phosphor-12-Wolframsäure, so müßte sich diese in den hochkonzentrierten Lösungen synthetisieren. Dies ist aber nicht der Fall. Man findet vielmehr in den konzentrierten Natrium-Luteophosphorwolframatlösungen nach einigem Stehen den Dialysekoeffizienten der 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Luteoform) und nicht einen, der für den Dodekakomplex charakteristisch ist.

Der Unterschied in den beiden Formen der 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure ist also evident! Welcher besonderen Art allerdings die verschiedene Verknüpfung der Phosphorsäure mit der Hexawolframsäure einerseits bei der farblosen 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Form I) und andererseits bei der 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure (Luteoform) ist, kann zur Zeit noch nicht gesagt werden.

Wir haben nun natürlich auch versucht, in ähnlicher Weise, wie wir das bei den konzentrierten Lösungen der 1-Phosphor-12-Wolframsäure getan haben, durch konduktometrische und potentiometrische Titration konzentrierter Lösungen der 2-Phosphor-18-Wolframsäure oder ihres Natriumsalzes mit konzentrierter Natronlauge oder mit Mineralsäure eingehendere Kenntnis von der Basizität und von dem eventuell verschiedenen Charakter der sauren Wasserstoffe zu erhalten. Aber die erhaltenen Kurven waren nicht von der Beschaffenheit, daß man ähnlich klare Resultate aus ihnen ablesen konnte, wie das bei den entsprechenden Versuchen mit der 1-Phosphor-12-Wolframsäure der Fall gewesen war. Es sei deswegen von der Wiedergabe der diesbezüglichen Untersuchungen Abstand genommen.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Über hochmolekulare, anorganische Verbindungen vom Typus der Heteropolysäuren, ihre Struktur, Eigenschaften und Bildungsweise.

III. Mitteilung:

Über die Heteropolyverbindungen von der Art der Arsen-Trimolybdänsäure (2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure) und der Phosphormolybdänsäuren.

Von

Gerhart Jander und **Egon Drews.**

(Eingegangen am 9. 10. 41.)

Im Zusammenhang mit zwei vorhergehenden Abhandlungen über die Heteropolysäuren des sechswertigen Wolframs sind jetzt die zum System der Arsenmolybdänsäuren und Phosphormolybdänsäuren gehörenden Heteropolyverbindungen besonders hinsichtlich ihres Verhaltens in wässeriger Lösung und bezüglich der Beschaffenheit und der Molekulargröße ihrer Aufbaukomponenten bzw. Hydrolyseprodukte untersucht worden. Es wird gefunden, daß die Verhältnisse qualitativ gleich sind den im System der Phosphor—Wolframsäuren festgestellten Befunden. In quantitativer Hinsicht bestehen einige Unterschiede.

Die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure liegt in äußerst konzentrierter, wässeriger Lösung als hochmolekulare Polyverbindung mit 12 Molybdänsäuren im Anionenkomplex vor. In etwas weniger konzentrierter Lösung ist sie hydrolytisch gespalten in 1 Molekül Hexamolybdänsäure und 1 Molekül 1-Phosphor-1-Hexamolybdänsäure, aus denen sie sich reversibel in einer einfachen Ionenreaktion synthetisieren läßt. Die Gleichgewichte hängen von der $[H^+]$ und der Molybdatkonzentration der wässerigen Lösung ab.

Die Luteomolybdänsäure ist eine 2-Phosphor-18-Molybdänsäure und besteht aus 1 Molekül Hexamolybdänsäure und 2 Molekülen 1-Phosphor-1-Hexamolybdänsäure.

Die beiden eben angeführten Heteropolysäuren des Molybdäns sind weniger stark komplex und empfindlicher gegenüber hydrolytischen Einflüssen als die entsprechenden Heteropolysäuren des Wolframs.

Die Arsen-Trimolybdänsäure ist, wie Molekulargewichtsbestimmungen lehrten, eine 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure und synthetisiert sich aus 1 Molekül Arsensäure und 1 Molekül 1-Arsen-1-Hexamolybdänsäure. Sie ist von den Heteropolysäuren des Molybdäns relativ am stärksten komplex und hat kein Analogon unter den Heteropolysäuren des Wolframs.

1. Vorbemerkungen und Zusammenhang der Untersuchungen.

In früheren Abhandlungen[1]) und besonders in zwei Veröffentlichungen[2]), die kürzlich erschienen sind, ist gezeigt worden, daß in den mehr oder weniger sauren Lösungen, aus denen die höhermolekularen, bemerkenswerten und daher viel untersuchten Heteropolyverbindungen durch Einengen, Ausfällung oder durch andere Versuchsoperationen erhalten werden können, ganz bestimmte, immer wiederkehrende Aufbaukomponenten anzutreffen sind. In den Lösungen der Heteropolysäuren der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe (Grenzreihe), zu denen z. B. die Phosphorwolframsäure gehört, werden diese aus Hexametallsäuren und 1-Metalloid-1-Hexametallsäuren aufgebaut; in den Lösungen der Metawolframsäure, die wegen ihres Verhaltens den Heteropolyverbindungen zugezählt wird, sind als Baubestandteile 2 Moleküle Hexawolframsäure festgestellt worden; die Luteophosphorwolframsäure, 2-Phosphor-18-Wolframsäure, setzt sich zusammen aus 2 Molekülen 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure und 1 Molekül 1-Hexawolframsäure; die Heteropolyverbindungen der 1-Metalloid-6-Metallsäurereihe wie z. B. die 1-Tellur-6-Wolframsäure oder die 1-Perjod-6-Molybdänsäure bestehen nur aus dem 1-Metalloid-1-Hexametallsäurekomplex. In Abhängigkeit von der $[H^+]$, der Eigenkonzentration, dem Mengenverhältnis der Aufbaukomponenten zueinander und den jeweiligen Versuchsbedingungen wie Vorliegen kalter oder lange erhitzter Lösungen werden die Vertreter der einzelnen Typen von Heteropolyverbindungen hydrolysiert oder synthetisiert.

Zu den Heteropolysäuren gehört aber auch noch eine äußerst beständige Komplexverbindung, die scheinbar einer 1-Metalloid-3-Metallsäurereihe angehört, nämlich die farblose 1-Arsen-3-Molybdänsäure, die unschwer durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zu einer mit Molybdäntrioxyd MoO_3 abgesättigten Arsensäurelösung als farbloser Kristallbrei zu erhalten ist. Aus ihrer analytischen Zusammensetzung kann man nicht so ohne weiteres das Vorhandensein des 1-Arsen-1-Hexamolybdänsäurekomplexes erkennen. Wegen der großen Stabilität aber der 1-Metalloid-1-Hexametallsäurekomplexe in allen anderen Fällen war zu erwarten, daß sich auch die Arsen-Trimolybdänsäure in und aus wässeriger Lösung aus ihm aufbaut und in Wirklichkeit eine 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure ist, sich also

[1]) G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **41** (1935) 297. [2]) G. Jander, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 149. G. Jander und F. Exner, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 195.

synthetisiert aus 1 Molekül Arsensäure und 1 Molekül 1-Arsen-1-Hexamolybdänsäure. Dieser Heteropolyverbindung haben wir nun zunächst unsere Aufmerksamkeit zugewandt und im besonderen wieder ihren Molekularzustand in wässeriger Lösung innerhalb des Bereiches der $[H^+]$, in dem sie beständig ist, durch Feststellung des Dialysevermögens durch Cellamembranen hindurch ermittelt.

Anschließend haben wir dann noch zur Vervollständigung der Systematik die Phosphormolybdänsäuren und ihre wässerigen Lösungen untersucht.

2. Die 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure (Arsen-Trimolybdänsäure[1]) $H_6[AsO_4 \cdot (Mo_3O_9)_2 \cdot AsO_4 \cdot aq]$.

Die freie Polysäure bereiteten wir nach einer von PUFAHL angegebenen Methode, indem normales Bariummolybdat $BaMoO_4$ durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart der berechneten Menge von Arsensäure H_3AsO_4 zersetzt wurde. Die freie, bisher Arsen-Trimolybdänsäure genannte Verbindung wird beim Einengen des Filtrats vom Bariumsulfatniederschlag als farblose Kristallblättchen erhalten, die sich leicht durch Umkristallisieren reinigen lassen und, wie bereits erwähnt, gut löslich sind. Das zur Darstellung benötigte Bariummolybdat ist leicht durch Kochen von Ammonmolybdatlösung mit Barytlauge als schwer lösliche Ausfällung zu erhalten.

Die Heteropolysäure ist im festen und gelösten Zustande farblos, relativ stark komplex, und muß als dreibasisch bzw. beim Vorliegen in doppelter Molekulargröße als sechsbasisch angesprochen werden. Sie ist wesentlich stärker sauer als die freie Arsensäure[2]). Der Salztyp

$$Me^{I}_2H[AsO_4(Mo_3O_9)\cdot aq] \text{ bzw. } Me^{I}_4H_2[AsO_4(Mo_3O_9)_2AsO_4\cdot aq]$$

soll in wässeriger Lösung neutral gegen Methylorange, der Salztyp

$$Me^{I}_3[AsO_4(Mo_3O_9)\cdot aq] \text{ bzw. } Me^{I}_6[AsO_4(Mo_3O_9)_2AsO_4\cdot aq]$$

aber neutral gegen Phenolphthalein reagieren.

Die Analyse der nach dem geschilderten Darstellungsverfahren bereiteten Polysäure ergab das erwartete Gewichtsverhältnis von $As:Mo = 1:3{\cdot}01$. Bei der Durchführung der Analyse ist zu beachten,

[1]) PUFAHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **17** (1884) 217. Diss., Leipzig 1888. A. ROSENHEIM und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **70** (1911) 79; **91** (1915) 96. Z. Elektrochem. **17** (1911) 694. A. MIOLATI, J. prakt. Chem. (2) **77** (1918) 417. [2]) A. ROSENHEIM und E. BRAUER, Z. anorg. allg. Chem. **93** (1915) 284.

daß das aus ammoniakalischer Lösung gefällte Magnesium-Ammonium-Arsenat noch einmal umgefällt werden muß, da es bei der ersten Fällung leicht kleinere Mengen von Molybdänsäure mitreißt. Aus den vereinigten Filtraten der Magnesium-Ammonium-Arsenatfällungen wird das Molybdän nach Verdampfen des Ammoniaks in bekannter Weise als Merkuromolybdat abgeschieden und durch Verglühen in Molybdäntrioxyd übergeführt.

Zur Feststellung des Molekularzustandes wurden wässerige Lösungen der Heteropolysäure bei Gegenwart eines ausreichenden Überschusses an indifferentem Fremdelektrolyten durch genügend weitporige Cellamembranen in bekannter Weise der Dialyse unterworfen. Ihr Dialysskoeffizient λ wurde verglichen mit dem bei gleicher Versuchsanordnung erhaltenen von Natriumparamolybdat, das in einem weiten Bereich der $[H^+]$ seiner wässerigen Lösung ein Natriumhexamolybdat $Na_5[HMo_6O_{21}\cdot aq]$[1]) ist, also bekannte Molekulargröße hat. Um wenigstens grob quantitativ eine Vorstellung von der Stärke des Gesamtkomplexes zu erhalten, wurde nicht nur der Dialysekoeffizient des molybdänsäurehaltigen Bestandteiles festgestellt, es wurden vielmehr auch häufig parallel Arsensäurebestimmungen durchgeführt, um zu sehen, ob beide Komponenten des Gesamtkomplexes gleich schnell dialysieren oder ob infolge bemerkbarer sekundärer Dissoziation ein verschiedenes Dialysevermögen vorliegt. Die folgende Tabelle 1 läßt alle Versuchsbedingungen näher erkennen und enthält die Resultate der Dialyseversuche. Die in der 8. und 9. Vertikalrubrik enthaltenen Werte für die Dialysekoeffizienten λ der molybdänsäurehaltigen Komponente und des arsensäurehaltigen Bestandteiles der Heteropolyverbindung sind Mittelwerte aus zwei bis vier übereinstimmenden Parallelversuchen und sind mit der gemessenen, relativen Zähigkeit z der jeweils vorliegenden Lösung multipliziert (z für Wasser $= 1$), wodurch sie direkt miteinander vergleichbar wurden. Versuchsreihe 9 zeigt, daß nicht nur Lösungen der freien Heteropolysäure, sondern auch Lösungen eines ihrer Natriumsalze der Dialyse unterworfen wurden. Mit noch basischerem als dem angebenen Salztyp $Na_4H_2[AsO_4(Mo_3O_9)_2AsO_4\cdot aq]$ wurden keine Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen, da sie sich als zu wenig löslich erwiesen. Versuchsreihe 10 läßt das unter den gleichen

[1]) G. Jander, K. F. Jahr und W. Heukeshoven, Z. anorg. allg. Chem. 194 (1930) 383. G. Jander, K. F. Jahr und H. Witzmann, Z. anorg. allg. Chem. 217 (1934) 65. G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. 41 (1935) 28.

Tabelle 1. Dialysevermögen von Natriumhexa(para)molybdat und von 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure durch Cellamembran in Abhängigkeit von der $[H^+]$ und der Polymolybdat-Ionenkonzentration der wässerigen Lösung bei 23° C.

Versuchsreihe	Dialysierender Stoff	Konzentration der Lösung an MoO_3	Indifferenter Fremdelektrolyt	p_H bzw. Normalität an freier Salpetersäure	Alter der Lösung bei Durchführung des Dialysierversuchs in Tagen	Dauer des Dialyseversuchs in Stunden	Dialysekoeffizient für die molybdänhaltige Komponente $\lambda \cdot z$	Dialysekoeffizient für die arsenhaltige Komponente $\lambda_{As} \cdot z$
1	Natriumhexa(para)molybdat	0·1 mol.	1 norm. $NaNO_3$	2·1	0	2·6	0·327	—
2	2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure	0·11 „	1 „ $NaNO_3$	1·75	33	3·0	0·303	0·344
3	„ „	0·28 „	1 „ $NaNO_3$	1·75	0	3·0	0·292	0·324
4	„ „	0·28 „	1 „ $NaNO_3$	1·75	0	6·0	0·294	0·297
5	„ „	0·28 „	1 „ $NaNO_3$	1·75	20	3·0	0·309	0·339
6	„ „	0·30 „	0·5 „ HNO_3	0·5 norm.	0	3·0	0·275	0·437
7	„ „	0·30 „	1 „ HNO_3	1·0 „	0	3·0	0·319	0·439
8	„ „	0·60 „	1 „ HNO_3	1·0 „	0	2·6	0·350	0·417
9	$Na_4H_2[AsO_4 \cdot (Mo_2O_9)_2 \cdot AsO_4 \cdot aq]$	0·60 „	1 „ $NaNO_3$	1·9	0	2·5	0·284	0·329
10	H_3AsO_4	0·02 „ an H_3AsO_4	0·5 „ HNO_3	0·5 norm.	0	1·0	—	0·622

Versuchsbedingungen ermittelte Dialysierungsvermögen der Arsensäure H_3AsO_4 für sich erkennen.

Aus den Ergebnissen der Dialyseversuche läßt sich nun über den Molekularzustand und über die Gleichgewichtsverhältnisse in den wässerigen Lösungen der Heteropolyverbindung mancherlei aussagen.

Die Molekulargewichte zweier Stoffe verhalten sich bekanntlich umgekehrt wie die Quadrate der zugehörigen Diffusions- oder Dialysekoeffizienten. Wenn also die Arsen-Molybdänsäure eine 1-Arsen-3-Molybdänsäure wäre, so müßte ihr Dialysekoeffizient wesentlich höher sein als derjenige der Hexamolybdänsäure — nämlich etwa um den Faktor $\sqrt{2}$. Liegt sie dagegen als 2-Arsen-6-Molybdänsäure vor, so muß ihr Dialysekoeffizient von der gleichen Größenordnung wie derjenige des Paramolybdats sein. Wie die Versuchsreihen 2 bis 6 und 9 erkennen lassen, ist der Dialysekoeffizient der Heteropolysäure etwa 0·29 und der des Natriumhexamolybdats = 0·327 (Versuchsreihe 1). Daraus ergibt sich also eindeutig, daß die bisher Arsen-Trimolybdänsäure genannte Heteropolysäure in Wirklichkeit in wässeriger Lösung eine 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure ist. Daß ein etwas niedrigerer Dialysekoeffizient für die 2-Arsen-6-Molybdänsäure als für die Paramolybdänsäure gefunden wird, mußte auch erwartet werden, da sich ja die Molekulargewichte der beiden Substanzen um das Gewicht der zwei Arsensäuren unterscheiden. Vergleicht man nämlich das Verhältnis der Quadrate der gefundenen Dialysekoeffizienten:

$$\frac{(\lambda \cdot z)^2_{(\text{Arsen-Molybdänsäure})}}{(\lambda \cdot z)^2_{(\text{Hexamolybdänsäure})}} = 1{\cdot}27$$

mit der Verhältniszahl der Anionengewichte von 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure $[AsO_4 \cdot (Mo_3O_9)_2 \cdot AsO_4 \cdot \text{aq}]^{6-}$ und von Hexamolybdänsäure $[H_3Mo_6O_{21} \cdot \text{aq}]^{3-} = \sim 1{\cdot}25$, so sieht man, daß die Übereinstimmung eine vorzügliche ist.

Die Aufbaukomponenten der 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure sind also, wie hieraus und aus dem folgenden hervorgeht, die 1-Arsen-1-Hexamolybdänsäure und die Arsensäure

$$H_6[AsO_4(Mo_3O_9)_2AsO_4 \cdot \text{aq}] + 6H_2O = H_3AsO_4 + H_4[(H_2AsO_4)(H_3Mo_6O_{21} \cdot \text{aq})].$$

Dieser Gleichgewichtszustand ist reversibel und hängt von der $[H^+]$ und der Eigenkonzentration der 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure in der wässerigen Lösung ab.

Daß ein Teil der Arsensäure lockerer gebunden ist, geht daraus hervor, daß die Arsensäure bei den Dialyseversuchen Neigung hat, voranzueilen. Ihre Dialysekoeffizienten liegen, wie ein Vergleich korrespondierender Werte der Vertikalreihen 8 und 9 bei den Versuchen 2, 3, 5 und 9 lehrt, bei kürzer dauernden Dialyseversuchen (2·5 bis 3 Stunden) alle etwas höher als die Dialysekoeffizienten für den molybdänsäurehaltigen Bestandteil des Gesamtkomplexes. Ist aber ein gewisser Teil der Arsensäure abdialysiert, so ist der Rest so fest gebunden, daß er das Dialysevermögen des molybdänsäurehaltigen Gesamtkomplexes besitzt (Versuchsreihe 4 mit 6 Stunden Dialysedauer). Dieser Rest ist offenbar die in der stabilen 1-Arsen-1-Hexamolybdänsäure gebundene Arsensäure. In den Lösungen der 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure liegen also mutatis mutandis analoge Verhältnisse vor wie bei dem System der Phosphor—Wolframsäuren[1]).

Es fällt bei den Versuchsreihen 6, 7 und 8 noch auf, daß sowohl mit steigender Salpetersäurekonzentration, also steigender $[H^+]$ der wässerigen Lösung, als auch mit steigender Eigenkonzentration der Heteropolysäure der Dialysekoeffizient ansteigt, und zwar von 0·28 bis 0·35. Das Dialysevermögen nimmt also zu, was gleichbedeutend ist mit dem Abnehmen des Molekulargewichts der molybdänhaltigen Teilchen. Offenbar liegen auch hier die Verhältnisse ähnlich wie im System der Phosphor—Wolframsäuren. Mit steigender Konzentration an Mineralsäure wird wenigstens teilweise das im Anionenkomplex der 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure befindliche 6-wertige Molybdän in Molybdänylverbindungen niedrigeren Molekulargewichtes, also höheren Dialysevermögens mit kationischem Molybdän übergeführt:

$$H_6[AsO_4(Mo_3O_9)_2AsO_4 \cdot \mathrm{aq}] + 12\,HNO_3 \rightleftarrows 6\,MoO_2(NO_3)_2 + 2\,H_3AsO_4 + 6\,H_2O.$$

Die Verschiebung des reversiblen Gleichgewichtszustandes durch steigende Mineralsäurekonzentration nach der Seite der niedriger molekularen Molybdänylverbindung hin geht auch daraus hervor, daß in diesen stärker sauren Lösungen die Arsensäure in größerem Maße ungebunden ist und daher schneller dialysieren kann, als dies bei den weniger sauren Lösungen der Heteropolyverbindung der Fall war. Es wird aber bei weitem noch nicht das Dialysevermögen der völlig ungebundenen und unbehinderten Arsensäure (Versuch 10, $\lambda = 0{\cdot}622$) erreicht. Der eben formulierte Gleichgewichtszustand ist

[1]) G. Jander und H. Banthien, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935) 162.

also nur teilweise aber doch schon deutlich bemerkbar nach rechts verschoben.

Zusammenfassend müssen wir nunmehr feststellen, daß die sogenannte Arsen-Trimolybdänsäure in Wirklichkeit eine 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure ist und in wäßriger Lösung die gleichen Typen von Aufbaukomponenten (bzw. Hydrolyseprodukten) erkennen läßt, die wir auch bei anderen Heteropolyverbindungen immer wieder angetroffen haben. Mit steigender $[H^+]$ einer Alkalimolybdatlösung bildet sich in ihr zunächst die Hexamolybdänsäure

$$6(MoO_4 \cdot aq)^{2-} + 6H^+ \rightleftarrows 6(HMoO_4 \cdot aq)^- \quad (1a)$$

$$6(HMoO_4 \cdot aq)^- + H^+ \rightleftarrows (HMo_6O_{21} \cdot aq)^{5-} + 3H_2O \quad (1b)$$

$$(HMo_6O_{21} \cdot aq)^{5-} + 2H^+ = (H_3Mo_6O_{21} \cdot aq)^{3-}. \quad (2)$$

Bei Gegenwart von Arsensäure tritt nun ein Molekül von dieser in stärker komplexe Bindung mit der Hexamolybdänsäure und bildet die 1-Arsen-1-Hexamolybdänsäure

$$(H_3Mo_6O_{21} \cdot aq)^{3-} + (H_2AsO_4)^- = [(H_2AsO_4)(H_3Mo_6O_{21} \cdot aq)]^{4-}. \quad (3)$$

Bei Anwesenheit von mehr Arsensäure reagiert ein zweites Molekül Arsensäure und bildet mit der 1-Arsen-1-Hexamolybdänsäure die 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure, es wird aber etwas lockerer gebunden:

$$\left.\begin{aligned} H_4[(H_2AsO_4)(H_3Mo_6O_{21} \cdot aq)] + H_3AsO_4 \\ = 6H_2O + H_6[AsO_4(Mo_3O_9)_2AsO_4 \cdot aq]. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Wird die Mineralsäurekonzentration sehr stark erhöht, dann wird, wie eben gezeigt und formuliert worden ist (S. 223, Zeile 28) wenigstens teilweise Molybdänylverbindung gebildet mit nunmehr kationischem 6-wertigem Molybdän.

Alle Gleichgewichte sind reversibel, haben den Charakter von Ionenreaktionen und hängen von der $[H^+]$ und der Molybdänsäurekonzentration der wässerigen Lösung ab. Wir haben so ein klares und befriedigendes Bild von der Bildungsweise, den Eigenschaften und der Molekülgröße der farblosen 2-Arsen-1-Hexamolybdänsäure und den Lösungen ihrer Salze erhalten, das sich widerspruchslos einordnet in den größeren Rahmen, der sich für alle anderen bisher untersuchten Heteropolyverbindungen ergeben hat.

3. Die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure und die 2-Phosphor-18-Molybdänsäure (Luteophosphormolybdänsäure).

Im Zusammenhang mit der umfassenderen Fragestellung haben wir auch die anderen, hierher gehörenden Typen molybdänsäure-

haltiger Heteropolyverbindungen und besonders ihr Verhalten in wässeriger Lösung verschiedener $[H^+]$ und verschiedener Molybdatkonzentration hinsichtlich des Molekularzustandes untersucht. Die bekannteste Heteropolysäure des sechswertigen Molybdäns ist die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure, mit deren schwerlöslichem, gelbem Ammoniumsalz $(NH_4)_3[PO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq]$ jeder Chemiker von der praktischen qualitativen und quantitativen Analyse her vertraut ist. Sie ist von gleichem Typus wie die bereits ausführlich behandelte 1-Phosphor-12-Wolframsäure. Weniger allgemein bekannt ist die der Luteophosphorwolframsäure (2-Phosphor-18-Wolframsäure) analoge Luteophosphormolybdänsäure (2-Phosphor-18-Molybdänsäure) und ihre Salze. Es war zu erwarten, daß bei der Untersuchung dieser Substanzen die gleichen Verhältnisse angetroffen werden würden, die bei der 1-Phosphor-12-Wolframsäure und der Luteophosphorwolframsäure festgestellt worden waren. Und das ist auch tatsächlich der Fall wenigstens in qualitativer Hinsicht. In quantitativer Beziehung bestehen allerdings einige Unterschiede. Es bringt also die Untersuchung der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure und der Luteophosphormolybdänsäure keine prinzipiell neuen Momente in die Anschauungen über die Chemie der Heteropolyverbindungen. Sie seien daher hier nur kurz behandelt.

Wir bereiteten also wässerige Lösungen der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure sowie ihrer löslichen Alkalisalze, welche bezüglich der Konzentration an Polymolybdat und der $[H^+]$ unterschiedlich waren, und stellten jeweils den Dialysekoeffizienten λ der Heteropolyverbindung fest, den wir mit dem von Natriumhexamolybdat verglichen. Natürlich wurde auch diesmal wieder eine genügend weitporige Cellamembran[1]) verwendet. Der Vergleich des Dialysekoeffizienten λ erlaubt Aussagen über den Molekularzustand der zugehörigen Substanz, weil die Quadratwerte $(\lambda \cdot z)^2$ umgekehrt proportional den Molekular- bzw. Ionengewichten sind. In der folgenden Tabelle 2 sind die Versuchsdaten und Resultate enthalten. Die Dialysekoeffizienten λ müssen, um direkt untereinander verglichen werden zu können, mit der relativen Zähigkeit z (z bei Wasser $= 1$) der jeweiligen Innenlösung multipliziert werden. Die Werte der 5. und 6. Vertikalrubrik sind jedesmal Mittelwerte aus 2 bis 4 übereinstimmenden Parallelversuchen. Von den Natriumsalzen der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure

[1]) G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325; **187** (1940) 13.

Tabelle 2. Dialysekoeffizienten von 1-Phosphor-12-Molybdänsäure in Abhängigkeit von der $[H^+]$ und der Polymolybdatkonzentration der wässerigen Lösung. Temperatur 23° C. Dialysedauer 3 bis 4 Stunden.

Versuchsreihe	Gelöste, dialysierende Substanz	Konzentration an MoO_3	Indifferenter Fremdelektrolyt	p_H der Lösung	Mittlerer Dialysekoeffizient λ mal Zähigkeit z $\lambda \cdot z$	$(\lambda \cdot z)^2$
1	Natriumhexamolybdat	0·1 mol.	1 norm. $NaNO_3$	2·1	0·394	0·156
2	1-Phosphor-12-Molybdänsäure	0·085 „	1 „ $NaNO_3$	1·2	0·376	0·142
3		0·85 „	2 „ $NaNO_3$	1·2	0·347	0·120
4		1·69 „	2 „ $NaNO_3$	1·2	0·343	0·118
5		2·16 „	2 „ $NaNO_3$	1·2	0·302	0·091
6	$Na_5H_2[PO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot (OH)_4 \cdot aq]$	2·8 „	2·6 „ $NaNO_3$	2·2	0·381	0·146
7	1-Phosphor-12-Molybdänsäure	0·085 „	1 „ HNO_3	0	0·406	0·166

konnten wir nur das $Na_5H_2[PO_4(Mo_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq]$ der Dialyse in hoch konzentrierter Lösung unterwerfen; die Lösung der weniger basischen Salze bis zum Zusatz von 4 Molen $NaOH$ zur Lösung der freien Heteropolysäure $H_7[PO_4(Mo_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq]$ ließen sich nicht in genügend hoher Konzentration bereiten; die Salze waren zu wenig löslich.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure erst in außerordentlich hochkonzentrierter Lösung als Dodekakomplex vorliegt. In einer Lösung, die 2·16 mol. an MoO_3 ist, ist sie immer noch zu einem Teil hydrolytisch gespalten, wie die Versuchsreihe 5 lehrt; der Wert $(\lambda \cdot z)^2$ müßte nämlich beim Vorliegen eines ungespaltenen Dodekakomplexes etwa 0·075 betragen, während aber tatsächlich 0·091 gefunden wird. In noch weniger konzentrierten Lösungen ist der Gleichgewichtszustand sehr viel weiter nach der rechten Seite, nach der Seite der Aufbaukomponenten Hexamolybdänsäure und 1-Phosphor-1-Hexamolybdänsäure, verschoben:

$$[PO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq]^{3-} + 6H_2O \rightleftarrows [H_3Mo_6O_{21} \cdot aq]^{3-} + [(H_2PO_4)(H_3Mo_6O_{21} \cdot aq)]^{4-} + 4H^+.$$

Die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure erweist sich also als weniger stark komplex und empfindlicher gegen hydrolytische Einflüsse als die 1-Phosphor-12-Wolframsäure, welche noch, wie wir früher sahen, in

Lösungen, die 1·5 bis 2·0 m an WO_3 sind, sich vollständig als Dodekakomplex in Lösung befindet. Die größere Empfindlichkeit der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure gegen hydrolytische Einflüsse erhellt auch aus der Versuchsreihe 6. Die Lösung des Natriumphosphormolybdates $Na_5H_2[PO_4(Mo_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq]$ ist trotz der hohen Konzentration von 2·8 m an MoO_3 und trotz einer $[H^+]$ von noch $10^{-2\cdot2}$ vollständig in die beiden Hydrolyseprodukte Hexamolybdat und 1-Phosphor-1-Hexamolybdat aufgespalten, wie aus einem Vergleich der Ergebnisse bei den Versuchsreihen 6 und 1 bzw. 2 hervorgeht. Die Werte $(\lambda \cdot z)^2$ und damit die Molekulargewichte der in Lösung befindlichen Substanzen sind praktisch identisch, also so groß wie das des Natriumhexamolybdats. Bei der 1-Phosphor-12-Wolframsäure hingegen wurde noch bis zum Salztyp $Na_6H[PO_4(W_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq]$, bei einer $[H^+]=10^{-2\cdot63}$ und einer Konzentration von etwa 2 bis 2·4 mol. WO_3, der Dodekakomplex ungespalten in der wässerigen Lösung gefunden.

Nimmt man die Dialyseversuche in stärker saurer Lösung vor (Versuchsreihe 7), so sehen wir, daß in ihnen das Dialysevermögen, wenn auch nur ein wenig so aber doch deutlich bemerkbar, ansteigt. Offenbar liegt in diesen an Salpetersäure etwa 1 norm. Lösungen bereits ein kleiner Teil des anionischen, molybdänhaltigen Komplexes als Molybdänylnitrat mit kationischen, monomolekularen Molybdänylionen vor. Ganz ähnliches wurde ja auch in stärker mit Mineralsäure übersäuerten Lösungen der 1-Phosphor-12-Wolframsäure beobachtet.

$$H_4[(H_2PO_4)(H_3Mo_6O_{21} \cdot aq)] + 12\,HNO_3 = H_3PO_4 + 6\,MoO_2(NO_3)_2 + 9H_2O.$$

Wegen der relativ hohen Empfindlichkeit der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure gegen hydrolytische Einflüsse wurden bei ihrer konduktometrischen oder potentiometrischen Titration, auch in noch so hochkonzentrierten Lösungen, keine Kurven erhalten, aus denen sich eindeutig — wie bei analogen Versuchen mit der 1-Phosphor-12-Wolframsäure — etwas über die Basizität der Heteropolysäure aussagen ließe. Die Verhältnisse müssen hier aber trotzdem analog liegen wie bei der 1-Phosphor-12-Wolframsäure, denn Rosenheim und Pinsker[1]) haben ein siebenbasisches Guanidiniumsalz der 1-Phosphor-

[1]) A. Rosenheim und J. Pinsker, Z. anorg. allg. Chem. **70** (1911) 73. Z. Elektrochem. **17** (1911) 694. A. Rosenheim und J. Jaenicke, Z. anorg. allg. Chem. **100** (1917) 317.

12-Molybdänsäure darstellen können $(CN_3H_6)_7[PO_4(Mo_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq]$, so daß damit erwiesen ist, daß auch die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure bei bestimmten Versuchsbedingungen höher als dreibasisch auftreten kann. Nach den Röntgenstrukturuntersuchungen über diesen Typ von Heteropolyverbindungen sollte man nur Salze einer höchstens dreibasischen 1-Phosphor-12-Molybdänsäure $H_3[PO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq]$ erwarten.

$$H_3[PO_4(Mo_3O_9)_4(aq + 4HOH)] \rightleftarrows H_3H_4[PO_4(Mo_3O_9)_4(OH)_4 \cdot aq].$$

Es müssen also auch bei der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure ebenso wie bei der 1-Phosphor-12-Wolframsäure einige Wasserstoffatome von Wassermolekülen des sperrigen Anionenkomplexes bei bestimmten Versuchsbedingungen den Charakter von Säurewasserstoffen annehmen können, und zwar vier.

Anschließend wollten wir noch unter denselben Gesichtspunkten die sogenannte Luteophosphormolybdänsäure, die der Luteophosphorwolframsäure analog und eine Heteropolysäure der 1-Metalloid-9-Metallsäurereihe ist, untersuchen. Wir stellten sie nach dem von E. Brauer[1]) beschriebenen Verfahren dar, indem in eine siedende Lösung von tertiärem Natriumphosphat portionsweise Molybdäntrioxyd im molaren Verhältnis 1:9 eingetragen wurde. Von einem geringen Rückstand filtrierten wir ab, engten das Filtrat erheblich ein, beseitigten etwaige Reduktionsprodukte mit wenig Bromwasser und bereiteten aus der erhaltenen Lösung nach der Drechselschen Methode die freie Heteropolysäure durch Ausschütteln mit Salzsäure und Äther. Die so dargestellte Luteophosphormolybdänsäure ist nie rein, sie enthält stets mehr oder weniger große Mengen von 1-Phosphor-12-Molybdänsäure. Darum muß ihre wässerige Lösung mit sirupöser Phosphorsäure in berechneter Menge versetzt und bis zum Verschwinden der für die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure charakteristischen Reaktionen stehen gelassen werden. Im Vakuumexsiccator über konzentrierte Schwefelsäure scheidet sich dann die Luteophosphormolybdänsäure in orangefarbenen Prismen aus. Aber auch hochkonzentrierte Lösungen von ihr hydrolysieren selbst bei Zimmertemperatur ziemlich schnell, die Hydrolyseprodukte bilden zum Teil 1-Phosphor-12-Molybdänsäure. Nach einiger Zeit erhält man nämlich beim Versetzen mit Ammonsalzlösungen den charakteristischen

[1]) E. Brauer, Über die Beständigkeit der Anionen der Heteropolysäuren. Diss., Berlin 1918.

Niederschlag des schwerlöslichen gelben Ammoniumphosphormolybdats. Filtriert man ab, so tritt nach einigem Warten erneut derselbe Niederschlag auf. Das Ammoniumsalz aber der Luteophosphormolybdänsäure ist leicht löslich. Infolge der geringen Beständigkeit ließen sich ihre Lösungen nicht in beabsichtigter Weise untersuchen.

Sowohl hinsichtlich der geschilderten Darstellungsweise als auch nach allem, was man sonst über die Heteropolysäure und ihre Salze weiß[1]), ist sie zweifellos völlig analog der Luteophosphorwolframsäure (2-Phosphor-18-Wolframsäure). Sie muß daher ebenfalls wie diese als 2-Phosphor-18-Molybdänsäure aufgefaßt werden und besteht offenbar aus 2 Molekeln 1-Phosphor-1-Hexamolybdänsäure und 1 Molekül Phosphorsäure, nur ist ihre Empfindlichkeit gegen hydrolytische Einwirkungen ebenso wie die aller Phosphor-Molybdänsäuren größer als die der entsprechenden Phosphor-Wolframsäuren.

[1]) F. Kehrmann, Z. anorg. allg. Chem. **7** (1894) 406. F. Ephraim und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **64** (1909) 266; **65** (1909) 236. A. Rosenheim und A. Traube, Z. anorg. allg. Chem. **91** (1915) 96.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Thermochemische Untersuchungen zur Frage der Drehbarkeit um $C-C$-Bindungen.

Von

Gerhard Jung und Johannes Dahmlos.

(Eingegangen am 20. 11. 41.)

Aus den gemessenen Werten der Verbrennungswärmen von Äthylenglykol, Äthylenglykolaceton, cis-Cyclopentandiol und cis-Cyclopentandiolaceton ergibt sich der Unterschied der Bildungswärmen der beiden Reaktionen

Äthylenglykol + Aceton → Äthylenglykolaceton + Wasser

und cis-Cyclopentandiol + Aceton → cis-Cyclopentandiolaceton + Wasser

zu rund 1·9 kcal. Dieser Wert stellt die gegenseitige potentielle Energie der beiden *OH*-Gruppen im Äthylenglykol dar und erklärt den Unterschied der Gleichgewichtskonstanten der Bildung der beiden Acetonverbindungen.

Gemessene Werte der Verbrennungswärmen Q_v bei konstantem Volumen von

Äthylenglykol:	287·1	kcal/Mol
Äthylenglykolaceton:	709·7	„
cis-Cyclopentandiol (fest):	695·0	„
cis-Cyclopentandiolaceton:	1116·2	„
trans-Cyclopentandiol (fest):	693·7	„

Errechneter Wert der Verbrennungswärme von Aceton $Q_v = 426{\cdot}2$ kcal/Mol. Schmelzwärme von trans-Cyclopentandiol 4·52 cal/g.

Vorliegende Arbeit ist mit dem Ziel begonnen worden, durch thermochemische Messungen Einblick in die Größe der gegenseitigen potentiellen Energie gewisser Gruppen in organischen Molekülen zu erhalten. Durch äußere Umstände waren wir leider genötigt, die Untersuchungen vorzeitig abzubrechen. Es handelt sich bei unseren Messungen zum Teil um einige bisher nicht verbrannte Substanzen, zum Teil führten Nachprüfungen älterer Werte zu erheblichen Korrekturen.

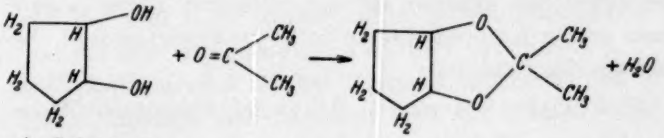
Böeseken und seine Schüler untersuchten die Fähigkeit einer Reihe von Diolen, mit Borsäure und Aceton ringförmige Verbindungen einzugehen. Im großen und ganzen ordnen sich die Diole hinsichtlich des leitfähigkeitssteigernden Einflusses der Borsäure und der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion:

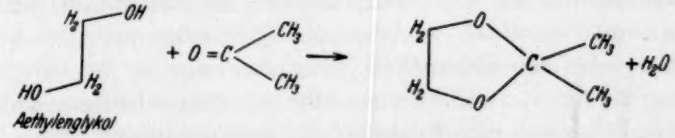
Diol + Aceton = Acetonverbindung + Wasser

in die gleiche Reihe. Beim cis-Cyclopentandiol ist die Gleichgewichtskonstante der genannten Reaktion größer als 10, die Leitfähigkeitssteigerung durch Borsäure sehr groß. Beim Äthylenglykol ist die Gleichgewichtskonstante 0·14, Borsäure erhöht die Leitfähigkeit nicht.

BÖESEKEN schloß hieraus, daß in den Molekülen des cis-Cyclopentandiols die beiden Hydroxylgruppen in einer für die Ringbildung günstigen Lage sich befinden, wie es auch modellmäßig einleuchtend ist. Im Äthylenglykol dagegen ist durch die freie Drehbarkeit um die $C-C$-Achse eine Ausweichmöglichkeit der beiden Hydroxylgruppen gegeben: Die Mehrzahl der Moleküle befindet sich in einem für die Ringbildung ungünstigen Zustand.

Die Voraussetzung für die Zulässigkeit dieser Schlußweise besteht darin, daß die Lage des Gleichgewichts allein bestimmt ist durch den Unterschied der Aktivierungsenergien von Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit der Acetonverbindungen, mit anderen Worten in den beiden angeführten Fällen durch die Wärmetönungen der Reaktionen:





daß dagegen das Verhältnis der Aktionskonstanten für Hin- und Gegenreaktion in beiden Fällen annähernd gleich ist.

Nun hat HERMANNS[1]) bei einigen cyclischen Diolen, sowie bei meso- und racemischem Diphenylglykol eine sehr genaue reaktionskinetische Analyse für Bildung und Zersetzung der entsprechenden Acetonverbindungen durchgeführt. Dabei ergab sich, daß in vier Fällen, nämlich bei cis-Indan-1·2-diol, cis-Tetralin-1·2-diol, meso- und racemischem Diphenylglykol die Lage des Gleichgewichts in der Tat recht genau durch den Unterschied der Aktivierungsenergien von Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Das ebenfalls untersuchte cis-Tetralin-2·3-diol hätte jedoch allein auf Grund dieses Unterschiedes eine Gleichgewichtskonstante von etwa 50 voraussehen lassen, während in Wirklichkeit 2·5 gemessen wurde: Das Verhältnis der Aktionskonstanten von Bildung und Zersetzung betrug hier etwa 10^{-4}, während in den übrigen untersuchten Fällen über-

[1]) HERMANNS, Z. physik. Chem. **113** (1928) 358.

einstimmend etwa 10^{-3} gefunden wurde. W. HÜCKEL[1]) betont daher mit Recht, daß aus der Lage von Gleichgewichten allein nur mit Vorbehalt auf die Aktivierungswärmen von Reaktionen und damit auf günstige oder ungünstige räumliche Lage der reagierenden Gruppen geschlossen werden darf.

Die Untersuchungen von HERMANNS sind aus technisch-analytischen Gründen nicht an einfachen Diolen wie Äthylenglykol, Cyclopentan-, Cyclohexandiol durchgeführt, sondern an bicyclischen Diolen mit einem ungesättigten Ring. Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen wird hier außer durch ihre gegenseitige räumliche Lage noch durch ihre Stellung zu den Doppelbindungen des benachbarten ungesättigten Ringsystems beeinflußt. Es wäre daher lohnend, die reaktionskinetische Analyse auf die einfachen Typen auszudehnen, bei denen solche Komplikationen nicht zu erwarten sind. Besonders das Studium der Reaktion:

$$\text{Äthylenglykol} + \text{Aceton} \rightarrow \text{Äthylenglykolaceton} + \text{Wasser}$$

bei verschiedenen Temperaturen verspricht interessante Resultate. Temperaturerhöhung sollte wegen erhöhter Elongation der Drillschwingungen um die $C-C$-Achse die Hydroxylgruppen des Äthylenglykols in eine durchschnittlich günstigere Lage für die Ringbildung bringen: die Aktivierungswärme müßte mit steigender Temperatur abnehmen. Ließe sich eine Reaktion von dem genannten Typus finden, die reaktionskinetisch bis zu Temperaturen von einigen hundert Grad verfolgbar wäre, so könnte man auf diese Weise Auskunft erhalten über den Mechanismus der Drillschwingungen um die $C-C$-Achse.

Versuche in dieser Richtung waren von uns beabsichtigt, konnten aber leider nicht mehr in Angriff genommen werden. Wir haben uns darauf beschränkt, zunächst die Bildungswärmen der beiden Reaktionen:

$$\text{Äthylenglykol} + \text{Aceton} \rightarrow \text{Äthylenglykolaceton} + \text{Wasser}$$

$$\text{cis-Cyclopentandiol} + \text{Aceton} \rightarrow \text{cis-Cyclopentandiolaceton} + \text{Wasser}$$

durch Bestimmung der Verbrennungswärmen der beteiligten Substanzen zu ermitteln, und man kann versuchen, zu entscheiden, ob der Unterschied in den Bildungswärmen allein schon den Unterschied der Gleichgewichtskonstanten zu erklären vermag und somit wenigstens in großen Zügen das Bild zutrifft, das man sich rein modellmäßig von dem Mechanismus dieser Reaktion macht.

[1]) W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 1. Aufl. Bd. 2, S. 290.

Da es nur auf den Unterschied der beiden Wärmetönungen ankommt, fällt die Verbrennungswärme des Acetons heraus. Bisher ist auch keine wirklich zuverlässige Methode bekannt, die es erlaubt, Flüssigkeiten in der calorimetrischen Bombe einwandfrei zu verbrennen, deren Siedepunkt wesentlich unter 100° liegt. Man kann aber zu der Verbrennungswärme des Acetons gelangen auf einem indirekten Wege, der sicher zu einem genaueren Wert führt als die bisherigen direkten Messungen. Wir wollen anhangsweise darauf zurückkommen.

Verbrennungswärmen.

Für die Messungen stand uns eine Apparatur nach W. A. Roth zur Verfügung. Von Verkade[1]) ist in grundsätzlichen Ausführungen gezeigt worden, daß bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln die Genauigkeit der von Roth ausgebildeten nichtadiabatischen Methodik gleich ist der mit adiabatischen Verfahren erreichten.

cis-Cyclopentandiol ist bei Zimmertemperatur fest (F. P. 30°). Von dieser Substanz war demnach noch die Messung der Schmelzwärme notwendig. Da uns für diese Bestimmung nicht genügend Substanz zur Verfügung stand, haben wir die Schmelzwärme des entsprechenden trans-Diols gemessen und die des cis-Diols als gleich angenommen, was unter Berücksichtigung der Fehlergrenze der Verbrennungswärmen sicher erlaubt ist.

cis-Cyclopentandiol und Äthylenglykol sind stark hygroskopisch. Die entsprechenden Acetonverbindungen sieden bei 156° bzw. 92·5° C. Alle vier Substanzen, außerdem noch das trans-Cyclopentandiol, wurden nach einem von Verkade[2]) vorgeschlagenen Verfahren (Methode E) zur Verbrennung in dünnwandige Glaskugeln eingeschlossen. Zur Zündung und zum Verschluß des sehr kurz abgeschnittenen Ansatzrohres der Kugeln diente flüssiges Paraffin. Dieses Verfahren bewährte sich in allen Fällen vorzüglich. Bei den hygroskopischen Glykolen trat auf der Waage keine Gewichtszunahme auf, und die beiden Acetonverbindungen zeigten keinen Gewichtsverlust durch Verdampfen. Wir variierten die Methode von Verkade, indem wir die Glaskugeln nicht in einem besonderen Platintiegel, sondern in das flache Platinschälchen einstellten, das sonst für die offene Verbrennung von festen Substanzen und nicht flüchtigen Flüssigkeiten dient. Auch so war niemals ein Herumspritzen unverbrannter Substanz oder Rußabscheidung in der Bombenwand zu beobachten.

[1]) Verkade, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41 (1922) 241. [2]) Verkade, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45 (1926) 545.

1. Wasserwert. Zur Wasserwertbestimmung unserer Apparatur wurden drei Verbrennungen von flüssigem Paraffin (Verbrennungswärme 10992 cal/g nach ROTH) und ebenfalls drei Verbrennungen von Benzoesäure (Verbrennungswärme 6324 cal/g nach VERKADE) ausgeführt. Flüssiges Paraffin lieferte die Werte: 2786·4, 2783·2, 2786·5; im Mittel: 2785·4 cal/Grad. Mit Benzoesäure erhielten wir die Werte: 2787·4, 2787·1, 2790·6; im Mittel: 2788·4 cal/Grad. Die Werte für Benzoesäure liegen sämtlich höher als die für Paraffin; die Mittelwerte differieren um 3·0 cal, also rund $1^0/_{00}$. Wir haben für unsere Berechnungen das Mittel beider Werte 2786·9 cal/Grad zugrunde gelegt. Auf dieser Grundlage gewinnen wir sehr guten Anschluß unserer Messungen an die von VERKADE erhaltenen Verbrennungswärmen von cis- und trans-Cyclopentandiol.

2. Äthylenglykol. Das reinste im Handel erhältliche Präparat wurde einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Zur Verbrennung gelangte ein Produkt, das bei 1 mm einen Siedepunkt von 75° C zeigte. Durch Wiederholung der Destillation überzeugten wir uns von der Konstanz der Verbrennungswärme. Die in folgender Tabelle verzeichneten Werte wurden erhalten. Nr. 1, 2 und 3 waren zweimal, Nr. 4 und 5 dreimal destilliert. In dieser und den folgenden Tabellen findet sich in Spalte 1 die Versuchsnummer, in Spalte 2 die verbrannte Substanzmenge, in Spalte 3 die Menge Hilfssubstanz (Paraffin 10992 cal/g), in Spalte 4 die korrigierte Temperaturerhöhung Δt, in Spalte 5 die insgesamt entwickelte Wärme, in Spalte 6 die hiervon in Abzug gebrachte Wärmemenge für Hilfssubstanz, Baumwollfaden, elektrische Zündung und Salpetersäurebildung; Spalte 7 enthält die Verbrennungswärmen q in $cal_{15°}/g$. M.A.M. = Mittlere Abweichung vom Mittel. Q_v und Q_p bedeuten die molaren Verbrennungswärmen bei konstanten Volumen bzw. konstantem Druck in kcal.

Äthylenglykol.

Nr.	g Substanz	g Paraffin	Δt	Gesamte Wärmeentw.	Abzug	q $cal_{15°}/g$
1	1·11377	0·05471	2·0770	5798·8	634·2	4628·9
2	0·82662	0·05551	1·6025	4466·0	640·4	4628·0
3	1·03677	0·06055	1·9695	5493·8	697·2	4626·4
4	0·64353	0·10849	1·5080	4202·6	1225·2	4626·7
5	0·70378	0·11420	1·6315	4546·8	1289·4	4628·4

Mittelwert: 4627·7 $cal_{15°}/g$

M.A.M. = $\pm$0·9 cal = $0·19^0/_{00}$

Q_v = 287·1 kcal/Mol. Q_p = 287·1 kcal/Mol.

Für Äthylenglykol liegen in der Literatur zwei Werte für die Verbrennungswärme vor. W. LOUGUININE[1]) fand: 4569 cal/g; STOHMANN und LANGBEIN[2]) fanden 4544 cal/g. Unser Wert liegt um 1·8% höher als der von STOHMANN und LANGBEIN. In der Arbeit von STOHMANN und LANGBEIN finden sich keine Angaben über besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Verbrennung dieser sehr hygroskopischen Substanz. Man muß daher annehmen, daß sie das Äthylenglykol offen im Platinschälchen verbrannten, was aber ganz unzulässig ist, wovon wir uns überzeugten. Man braucht das Glykol nur vorübergehend der Laboratoriumsluft auszusetzen, um eine beträchtliche Senkung der Verbrennungswärme zu erzielen. Offenes Abwägen ist ganz unmöglich, da die Substanz rasch an Gewicht zunimmt. Auch die Reinigung durch Destillation bei Atmosphärendruck, die STOHMANN anwandte, dürfte bei dieser hochsiedenden Substanz (Kp. = 197·5° C) für diese Messungen vielleicht nicht ganz einwandfrei sein.

3. Äthylenglykolaceton. Diese erstmalig von BÖESEKEN beschriebene Verbindung wurde mit unwesentlichen Abänderungen nach dem von diesem Autor beschriebenen Verfahren gewonnen. Zur Reinigung wurde das Präparat wiederholt über Natrium destilliert. Die physikalischen Konstanten stimmten vollständig mit den von BÖESEKEN mitgeteilten überein. Die Flüchtigkeit der Substanz (*K*p. = 92·5° bei 773 mm) erlaubt noch die Verbrennung nach der Methode E von VERKADE. In den Versuchen 6, 7, 8, 9 der folgenden Tabelle war das Präparat zweimal, im Versuch 10 ein drittes Mal über Natrium destilliert.

Äthylenglykolaceton.

Nr.	g Substanz	g Paraffin	Δt	Gesamte Wärmeentw.	Abzug	q $cal_{15°}/g$
6	0·84468	0·02882	2·2325	6227·2	352·1	6955·4
7	0·65557	0·05988	1·8795	5244·7	689·1	6947·8
8	0·60652	0·05628	1·7445	4865·7	649·0	6951·8
9	0·65299	0·05763	1·8665	5206·9	665·7	6954·5
10	0·57182	0·05901	1·6690	4654·2	677·5	6954·5

Mittelwert: 6952·8 $cal_{15°}/g$

M.A.M. = ± 2·4 cal = 0·35‰

Q_v = 709·7 kcal/Mol. Q_p = 710·5 kcal/Mol.

[1]) W. LOUGUININE, Ann. Chem. Phys. **20** (1880) 558. [2]) STOHMANN und LANGBEIN, J. prakt. Chem. **45** (1892) 305.

4. cis-Cyclopentandiol. Die Darstellung einer hinreichenden Menge der reinen Substanz ist sehr langwierig und mühsam. Der einzig gangbare Weg, Permanganatoxydation des Cyclopentans, erlaubt nur kleine Ansätze und verläuft mit schlechter Ausbeute (20%). HERMANNS[1]) hat die Methode verbessert, indem er die Oxydation in alkoholischer Lösung bei $-50°$ C durchführte. In zahlreichen Fällen gelang es ihm, die Ausbeute an Glykol zu steigern. Bei der Oxydation des Cyclopentans ist jedoch die Steigerung der Ausbeute von 20 auf 25% unwesentlich und lohnt nicht den erhöhten Aufwand. Wir haben daher nach dem Verfahren der Entdecker des cis-Diols, GODCHOT und TABOURY[2]), gearbeitet, indem wir Portionen von 13 g Cyclopentan in wässeriger, durch starkes Rühren erzeugter Emulsion mit 4%iger Permanganatlösung oxydierten und die Temperatur mit Kältemischung auf $0°$ bis $3°$ C hielten. Das durch mehrtägige Chloroformextraktion der im Vakuum eingeengten Flüssigkeitsmengen erhaltene cis-Cyclopentandiol wurde zunächst im Vakuum destilliert und zur weiteren Reinigung in die Acetonverbindung übergeführt. Diese von VAN LOON zuerst dargestellte Verbindung reinigten wir durch Destillation bei Atmosphärendruck (Kp. $= 156°$) und Trocknung über Natrium. Dieses Präparat diente uns zur Bestimmung der Verbrennungswärme (siehe unten). Der Rest wurde mit $^1/_{50}$ norm. H_2SO_4 durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler unter Zusatz von etwas Alkohol verseift, das abgespaltene Aceton zusammen mit dem Alkohol unter Verwendung eines Spiralrohrfraktionsaufsatzes vorsichtig abdestilliert und aus der wässerigen Lösung das cis-Diol mit Chloroform extrahiert. Wiederholte Vakuumdestillation des Chloroformrückstandes führte uns schließlich zum reinen cis-Diol vom F. P. $30°$ C. Leider war die erhaltene Menge so klein, daß sie nur zu zwei Messungen ausreichte.

cis-Cyclopentandiol (fest).

Nr.	g Substanz	g Paraffin	Δt	Gesamte Wärmeentw.	Abzug	q $cal_{15°}/g$
11	0·51510	0·07288	1·5570	4339·2	831·7	6809·3
12	0·28006	0·16664	1·3510	3765·1	1858·6	6807·4
					Mittelwert:	6808·4 $cal_{15°}/g$
		$Q_v = 695·0$ kcal/Mol.		$Q_p = 695·8$ kcal/Mol.		

[1]) HERMANNS, Z. physik. Chem. **113** (1928) 358. [2]) M. GODCHOT und F. FABOURY, Bull. (4) **13** (1913) 535.

Diese Werte gelten also für die feste Substanz. Nun wurde für die Schmelzwärme des trans-Diols gefunden: 4·52 cal/g oder für 1 Mol: 0·46 kcal. Rechnet man mit diesen Werten um, so ergibt sich als Verbrennungswärme des flüssigen cis-Diols: 6812·9 cal/g oder

$$Q_v = 695{\cdot}5 \text{ kcal/Mol.} \qquad Q_p = 696{\cdot}3 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Verbrennungswärme des festen cis-Diols ist bereits von VERKADE[1]) gemessen. Dieser Autor fand: 6815·4 cal/g, also rund $1\,^0/_{00}$ höher als unser Wert. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. VERKADE ist diese Übereinstimmung bei der schwierigen Reinigung dieser stark hygroskopischen Substanz als gut zu bezeichnen.

5. trans-Cyclopentandiol. Obgleich außerhalb unseres Interesses liegend, haben wir auch das trans-Diol verbrannt, um den Anschluß an bisherige Messungen zu gewinnen und unseren Wasserwert zu kontrollieren. Außerdem diente uns diese Substanz zur Bestimmung der Schmelzwärme. Wir erhielten das trans-Diol ausgehend vom Cyclopenten nach zwei Verfahren: Oxydation mit Benzoesäure nach PRILISCHAJEW und Verseifung des Cyclopentenoxyds und über das Jodhydrin und Verseifung desselben unter Berücksichtigung der von VAN LOON[2]) angebrachten Verbesserungen. Die Reinigung erfolgte durch wiederholte Fraktionierung im Vakuum. Die Angaben über Schmelz- und Siedepunkt (F. P. = 54·5° bis 55° C, Kp. = 136° C bei 21·5 mm) von VAN LOON wurden bestätigt.

trans-Cyclopentandiol (fest).

Nr.	g Substanz	g Paraffin	Δt	Gesamte Wärmeentw.	Abzug	q $cal_{15°}/g$
13	0·36515	0·11928	1·3715	3822·2	1340·4	6796·7
14	0·41445	0·11615	1·4795	4123·2	1308·0	6792·6
15	0·49163	0·09272	1·5755	4390·8	1047·7	6800·0
16	0·45797	0·09922	1·5185	4231·9	1121·6	6791·5
17	0·40434	0·11820	1·4635	4078·6	1329·5	6799·0

Mittelwert: 6796·0 $cal_{15°}/g$

M.A.M. = ± 3·3 cal = $0{\cdot}49\,^0/_{00}$

$Q_v = 693{\cdot}7$ kcal/Mol. $\qquad Q_p = 694{\cdot}5$ kcal/Mol.

[1]) VERKADE, Liebigs Ann. Chem. **467** (1928) 217. [2]) VAN LOON, Diss. Delft 1919.

Die Werte gelten wieder für das feste Diol. Unter Berücksichtigung der Schmelzwärmen erhält man: 6800·5 cal/g, $Q_v = 694·2$ kcal/Mol, $Q_p = 695·0$ kcal/Mol für das flüssige Diol.

VERKADE[1]) fand für die feste Substanz 6796·6 $cal_{15°}$/g. Die Übereinstimmung ist vollkommen.

Für die Schmelzwärmen des trans-Diols erhielten wir in zwei unabhängigen Messungen die Werte: 4·57 cal/g und 4·47 cal/g, im Mittel: 4·52 cal/g, oder pro Mol gerechnet 0·46 kcal. Die Schmelzwärme ist also sehr klein. In Übereinstimmung damit zeigen cis- und trans-Diol eine große Gefrierpunktsdepression: schon geringe aus der Luft aufgenommene Wasserspuren genügen, um die eisartigen, festen Diole zu verflüssigen. Für die Messungen diente uns ein Mikroverbrennungscalorimeter nach ROTH, dessen Wasserwert durch Verbrennung von Paraffin ermittelt wurde. Das Verfahren bewährte sich ausgezeichnet.

6. cis-Cyclopentandiolaceton. Darstellung und Reinigung dieser Substanz sind bereits unter 4 beschrieben. Nr. 20 und 21 waren frisch über Natrium getrocknete und destillierte Präparate.

cis-Cyclopentandiolaceton.

Nr.	g Substanz	g Paraffin	Δt	Gesamte Wärmeentw.	Abzug	q $cal_{15°}$/g
18	0·48716	0·05685	1·6085	4482·7	655·2	7856·8
19	0·48464	0·04317	1·5465	4309·9	504·7	7851·6
20	0·58050	0·05519	1·8645	5196·7	637·6	7853·7
21	0·32995	0·08405	1·2720	3544·9	953·1	7855·2

Mittelwert: 7854·3 $cal_{15°}$/g

M.A.M. = ± 1·7 cal = 0·22‰

$Q_v = 1116·2$ kcal. $Q_p = 1117·7$ kcal/Mol.

7. Aceton. Wir haben versucht, auch die Verbrennungswärme von Aceton zu bestimmen, mußten uns aber davon überzeugen, daß die Flüchtigkeit dieser Substanz zu hoch ist, um nach der Methode E von VERKADE verbrannt zu werden. Der Verschluß des Glaskügelchens mit flüssigem Paraffin reicht nicht hin, um die Verdampfung ganz zu verhindern. Aber es kommt noch hinzu, daß Aceton rasch veränderlich ist. Nachdem wir durch schnelles Arbeiten und sehr enges Ausziehen eine Reihe leidlich übereinstimmender Werte erzielt

[1]) VERKADE, Diss. Delft 1919.

hatten, ergab sich bereits nach wenigen Tagen eine beträchtliche Abnahme der Verbrennungswärme. Man wird wahrscheinlich nur ganz frisch aus der Bisulfitverbindung erhaltenes Aceton verbrennen dürfen.

Nun kann man aber zu der fraglichen Größe auf indirektem Wege gelangen. In der schon zitierten Arbeit von HERMANNS findet sich eine Reihe direkt durch Messung der Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen erhaltener Wärmetönungen von Reaktionen:

$$\text{Diol} + \text{Aceton} \rightarrow \text{Acetonverbindung} + \text{Wasser}.$$

Für zwei so verschiedene Glykole wie cis-Indan-1·2-diol und racemisches Diphenylglykol waren die Bildungswärmen 5·5 bzw. 5·1 kcal. Es wird daher erlaubt sein, für das dem cis-Indan-1·2-diol in bezug auf die räumliche Lage der Hydroxylgruppen so ähnliche cis-Cyclopentandiol den gleichen Wert von 5·5 kcal für die Reaktion:

$$\text{cis-Cyclopentandiol} + \text{Aceton} \rightarrow \text{cis-Cyclopentandiolaceton} + \text{Wasser}$$

anzunehmen. Da die Verbrennungswärmen von cis-Cyclopentandiol und seiner Acetonverbindung bekannt sind, hat man als einzige Unbekannte noch die Verbrennungswärme des Acetons. Man erhält pro Mol bei konstantem Volumen den Wert: $Q_v = 426{\cdot}2$ kcal/Mol oder pro Gramm: $q = 7342$ cal/g. Die Genauigkeit dieses Wertes dürfte höher sein als gegenwärtig auf direktem Wege zu erreichen sein wird. Überraschend nahe kommt dieser Zahl eine ältere Bestimmung von BERTHELOT und DÉLÉPINE[1]), die 7351 cal/g fanden, während in neuerer Zeit EMERY und BENEDICT[2]) den um 1·2% höheren Wert von 7429 cal/g angeben. Da uns die Originalarbeit dieser Autoren nicht zugänglich war, können wir nicht sagen, welcher Methode sie sich bedient haben. Wir halten den auf indirektem Wege erhaltenen Wert für den sichersten.

Wir möchten nun die erhaltenen Werte für die Verbrennungswärmen dazu benutzen, um den Unterschied der Wärmetönungen der beiden Reaktionen

$$\text{Äthylenglykol} + \text{Aceton} \rightarrow \text{Äthylenglykolaceton} + \text{Wasser}$$

$$\text{cis-Cyclopentandiol} + \text{Aceton} \rightarrow \text{cis-Cyclopentandiolaceton} + \text{Wasser}$$

---

[1]) BERTHELOT und DÉLÉPINE, C. R. Acad. Sci. Paris **129** (1899) 920.

[2]) EMERY und BENEDICT, Amer. J. of Physiol. **28** (1911) 307, zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH.

zu berechnen. Man erhält für die Energieunterschiede:

Äthylenglykolaceton — Äthylenglykol:	422·6 kcal.
cis-Cyclopentandiolaceton — cis-Cyclopentandiol:	420·7 kcal.

Die Differenz beträgt 1·9 kcal; sie ist natürlich zu beträchtlichem Grade unsicher. Nehmen wir an, die Verbrennungswärmen seien durchschnittlich mit einem Fehler von $\pm 0{\cdot}3\,\%$ behaftet, dann würde der Wert der Differenz im ungünstigsten Falle um 0·8 kcal, d. h. um 40% größer oder kleiner sein können als 1·9 kcal. Diese beträchtliche Fehlermöglichkeit liegt im Wesen der Methode begründet; solange es nicht gelingt, Verbrennungswärmen mit erheblich größerer Genauigkeit zu bestimmen als bisher, ist die Möglichkeit, auf diesem Wege feinere energetische Unterschiede in organischen Molekülen genauer als größenordnungsmäßig zu erfassen, leider unmöglich. Man kann die Fehlergrenze einschränken, indem man die Messungen auf eine größere Zahl ähnlich gearteter Fälle ausdehnt. So lag es ursprünglich in unserer Absicht, die Verbrennungswärmen von Cyclohexandiol und Cycloheptandiol und ihren Acetonverbindungen zu messen und die energetischen Verhältnisse der entsprechenden Oxyde zu studieren. Leider konnten wir diese Absicht nicht mehr verwirklichen.

Die von uns erhaltene Differenz kommt übrigens dem von Hermanns gewonnenen Unterschied der von ihm direkt gemessenen Wärmetönungen:

rac. Diphenylglykol + Aceton → Acetonverbindung + Wasser + 5·1 kcal

meso-Diphenylglykol + Aceton → Acetonverbindung + Wasser + 3·7 kcal

sehr nahe. Der Unterschied beträgt hier 1·4 kcal. In bezug auf die räumliche Lagerung der Hydroxylgruppen dürften die Verhältnisse bei diesen beiden Glykolen ähnlich liegen, allerdings kompliziert durch die Anwesenheit der beiden Phenylgruppen in den Molekülen.

Die von uns erhaltene Differenz von 1·9 kcal würde genügen, um den Unterschied der Gleichgewichtskonstanten der Bildung der Acetonverbindungen annähernd zu erklären. Die thermochemische Untersuchung hat damit in großen Zügen das Bild bestätigt, da man sich auf Grund der Drehbarkeit um die $C-C$-Achse und dadurch gegebener gegenseitiger Ausweichmöglichkeit der Hydroxylgruppen im Äthylenglykol gemacht hat.

Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren.

III. Über den Mechanismus der Propylen- und Propanbildung bei der Elektrolyse der Buttersäuren.

Von

W. Schanzer und K. Clusius.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 41.)

Bei früheren Versuchen über die Elektrolyse von Essig- und Propionsäure hatte sich gezeigt, daß ein Austausch der an den Kohlenstoff gebundenen *H*-Atome mit denen des Lösungswassers unterbleibt; gleichzeitig konnte bewiesen werden, daß die Äthylenbildung aus dem Propionation nach seiner Entladung durch Abspaltung von Kohlendioxyd und Dehydrierung der Methylgruppe des intermediär auftretenden Äthylradikals erfolgt.

Durch die Elektrolyse geeignet deuterierter Buttersäuren und die Isotopenanalyse des entstehenden Propylens und Propans haben wir folgende Ergebnisse für den anodischen Abbau der Buttersäure erhalten:

1. Im Gegensatz zur Essig- und Propionsäure findet während der Elektrolyse ein gewisser Austausch der α-ständigen Wasserstoffatome mit dem Lösungswasser statt.

2. Die Propylenbildung erfolgt durch Dehydrierung des zur Carboxylgruppe β-ständigen Kohlenstoffatoms; eine innermolekulare Verschiebung von Wasserstoffatomen findet nicht statt.

3. Die Propanbildung ist auf eine Disproportionierung zweier intermediär auftretender Propylradikale zu Propan und Propylen zurückzuführen; das eine Radikal hydriert dabei mit β-ständigem Wasserstoff das andere Radikal an der freien Valenz.

Die Isotopenanalysen der Gase werden mit Schwebewaagen ausgeführt; die dazu benutzte Anordnung wird näher beschrieben. Mit ~ 50 cm³ Gas können die Molgewichte bis auf einen mittleren Fehler von $\pm 0{\cdot}01\%$, mit ~ 8 cm³ auf $\pm 0{\cdot}1\%$, mit 1 bis 2 cm³ immer noch auf $\pm 1\%$ genau bestimmt werden.

Aufgabenstellung.

1. Die vorliegende Untersuchung setzt eine vor 5 Jahren begonnene Arbeitsreihe fort, die sich mit dem Mechanismus des anodischen Abbaus organischer Säuren befaßt[1]). Zuletzt hatten wir die Äthylenbildung bei der Elektrolyse deuterierter Propionsäuren untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß die durch die primäre Entladung

[1]) P. Hölemann und K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 261 und Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 819.

entstandenen Propionoxylradikale Kohlendioxyd abspalten, und daß die so entstandenen Äthylradikale durch Dehydrierung der Methylgruppe in Äthylen übergeführt werden, z. B.:

$$CH_3CD_2COO- \rightarrow CH_3CD_2- \rightarrow CH_2 : CD_2.$$

Das zugleich in einer Menge von etwa 3% des gebildeten Äthylens auftretende Äthan soll nach unserer damaligen Ansicht durch Disproportionierung zweier Äthylradikale gebildet werden:

$$2\,CH_3CD_2- \rightarrow H_2C : CD_2 + H_3CCHD_2.$$

Die Richtigkeit dieser Arbeitshypothese ist inzwischen durch Kruis und Schanzer mit Hilfe einer Molgewichtsbestimmung des entstehenden Äthans erbracht worden[1]).

Als weiteres Ergebnis der früheren Untersuchungen darf der Nachweis gelten, daß ein Austausch der unmittelbar an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome der Acetat- und Propionationen mit dem Wasserstoff des Lösungswassers bei allen während der Elektrolyse ablaufenden Reaktionen nicht stattfindet. Die in den Kohlenwasserstoffen vorhandene Zusammensetzung ist also nur von der Beschaffenheit der Ausgangssäuren, aber gar nicht davon abhängig, ob leichtes oder schweres Wasser als Lösungsmittel dient.

2. Damit tat sich die Frage auf, wie weit diese Ergebnisse verallgemeinert werden dürfen. Unterbleibt auch bei den höheren Fettsäuren während der Elektrolyse jeglicher Austausch zwischen Lösungsmittel und kohlenstoffgebundenem Wasserstoff? Kann auch bei den Homologen der Mechanismus der Olefinbildung durch Wegnahme eines Wasserstoffatoms der endständigen Methylgruppe beschrieben werden, oder findet in eigentümlicher Analogie zum biologischen Geschehen die Dehydrierung am β-ständigen Kohlenstoffatom statt?

Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir zunächst die Elektrolyse geeignet deuterierter Buttersäuren ausgeführt. Ebenso wie bei der Propionsäure noch Äthan auftritt, bemerkten wir bei den Buttersäuren stets eine geringfügige Bildung von Propan, die bisher den Beobachtern entgangen zu sein scheint[2]). Der Mechanismus des elektrolytischen Abbaues konnte nun durch Ermittlung der Molgewichte der entstehenden Propylene und Propane weitgehend aufgeklärt werden. Dabei ergab sich eindeutig, daß die Propylenbildung durch β-Oxydation, die Propanbildung aber durch Disproportionierung

[1]) A. Kruis und W. Schanzer, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.
[2]) So z. B. E. Denina, Gazz. chim. Ital. **68** (1938) 443.

zweier Propylradikale erfolgt; ferner, daß im Gegensatz zu den niederen Homologen die Wasserstoffatome der Butyrationen während der Elektrolyse keineswegs austauschbeständig sind.

Darstellung der Buttersäuren.

1. *i*-Buttersäure, $(CH_3)_2CHCOOH$. Wir stellten die Säure aus reinster Dimethyl-Malonsäure her. Dazu wurde Malonester in der üblichen Weise zweimal methyliert und der Dimethylester durch Destillation abgetrennt. Um das Monomethylderivat und unveränderten Malonester sicher zu entfernen, wurde der Umstand benutzt, daß diese Verunreinigungen durch wässeriges Ammoniak in die schwer löslichen Amide übergeführt werden, während der Dimethylester nicht angegriffen wird. Hierzu wurde der Rohester mit konzentriertem Ammoniak 600 Stunden lang geschüttelt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden öfter abfiltriert, bis ihre Bildung schließlich ausblieb. Der reine Ester ließ sich im Scheidetrichter von der wässerigen Phase leicht trennen. Er wurde noch mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt, mit Kalilauge verseift und nach dem Ansäuern die Säure mit Äther aufgenommen. Die wiederholt aus Äther umkristallisierte Dimethyl-Malonsäure wurde durch Erwärmen auf 120° im Vakuum getrocknet und schließlich bei 185° zu Isobuttersäure dekarboxyliert.

2. α-Deuterio-Isobuttersäure, $(CH_3)_2CDCOOD$. Diese Verbindung wurde durch mehrfachen Austausch von Dimethyl-Malonsäure mit schwerem Wasser und anschließende Dekarboxylierung gewonnen. Der Gehalt an Deuterium der *D*-substituierten Wasserstoffatome betrug 98·7%.

3. *n*-Buttersäure, C_3H_7COOH. Diese Säure gewannen wir durch Dekarboxylierung von reinster Äthyl-Malonsäure, die aus Äthyl-Malonamid durch Verseifen mit Kalilauge, Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern gewonnen war. Die Reinigung über das Amid erwies sich ähnlich wie seinerzeit bei den Versuchen mit Propionsäure als hervorragend wirksam, um die Anwesenheit des Diäthylderivats und des unveränderten Malonesters ganz auszuschließen.

4. Normale α-Deuteriobuttersäure, $C_2H_5CD_2COOD$, konnte aus Äthyl-Malonsäure durch mehrfachen Austausch mit schwerem Wasser erhalten werden, wobei die *D*-Substitution zu praktisch 100% gelang.

5. Normale γ-Trideuteriobuttersäure, $CD_3C_2H_5COOH$, wurde durch eine Elektrosynthese nach MILLER und HOFER aus Kalium-Deuterioacetat und Kalium-Äthylsuccinat gewonnen[1]):

$$CD_3COO^- + {}^-OOCCH_2CH_2COOC_2H_5 - 2\ominus \rightarrow 2\,CO_2 + CD_3CH_2CH_2COOC_2H_5.$$

Durch viermaligen Ansatz von je 2 g Kalium-Deuterioacetat und 2 g Kalium-Äthylsuccinat erhielten wir in der von HÖLEMANN und CLUSIUS beschriebenen Anordnung nach umständlicher Reinigung schließlich 0·3 g des reinen Esters. Neben diesem entstehen bei der Elektrolyse als Nebenprodukte noch folgende Verbindungen[2]), deren Dampfdrucke bei 0° in Klammern dazu gesetzt sind: Methylacetat (62 mm), Äthylacetat (24 mm), Methylalkohol (28·4 mm), Adipinsäure-Äthylester (0·003 mm), Adipinsäure-Methylester (0·01 mm), Acrylsäure-Äthylester (4·6 mm), Acrylsäure-Methylester (6·2 mm), Hydracrylsäureester (0·1 mm); durch Umesterung entsteht auch etwas Buttersäure-Methylester (7·3 mm), während der gewünschte Äthylester bei 0° einen Dampfdruck von 3·2 mm aufweist. Nach einer durch fraktionierte Verdampfung im Vakuum erzielten Vorreinigung wurde der Rohester in einer Mikrofraktionierkolonne bei 20° fraktioniert und in ziemlich mühsamer Arbeit schließlich rein erhalten. Besonders hartnäckig hafteten wegen des ähnlichen Dampfdruckes Spuren von Wasser (4·6 mm) und von Acrylsäureester an, von denen aber die ersteren für die weitere Verwendung nicht störten und die letzteren im Verlauf der Reinigung infolge fortschreitender Polymerisation in Form zäher, durchsichtiger Überzüge auf dem Glas sich ausschieden und schließlich ganz zurückblieben. Der reine Ester wurde mit 10%iger Kalilauge in der Wärme verseift und durch Orthophosphorsäure solcher Konzentration in Freiheit gesetzt, daß im Vakuum eine ungefähr 20%ige Lösung von Buttersäure abdestilliert werden konnte.

Elektrolyse und Gastrennung.

1. Die Elektrolyse wurde in dem von HÖLEMANN und CLUSIUS beschriebenen Elektrolyseur bei einer Stromstärke von 100 mA 4 Stunden lang durchgeführt. Die Elektrolyten bestanden bei den *i*-Buttersäuren wegen ihrer geringen Löslichkeit aus einer 10%igen, bei den normalen Säuren aus einer 20%igen Lösung. In einigen Fällen

[1]) M. v. MILLER und H. HOFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 2427.
[2]) BOUVEAULT, Bull. Soc. chim. (3) **29** (1903) 1041.

wurde jeweils ein Drittel der Säure mit Kaliumcarbonat neutralisiert, da sich zeigte, daß bei Abwesenheit des Alkalisalzes wenig oder keine Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Während der Elektrolyse wurde mit Eis gekühlt.

2. Da es nur auf die gasförmigen Kohlenwasserstoffe, nicht aber auf eine Totalanalyse der Elektrolysenprodukte ankam, ließen wir die Gase zur Entfernung des Kohlendioxyds durch drei winzige Waschflaschen mit Kalilauge perlen und speicherten sie dann in einem Kolben auf, in den sie durch einen Quecksilberverschluß eintraten. An Kohlenwasserstoffen entstehen vorzüglich Propylen, Propan, *n*-Hexan und Diisopropyl; die letzteren sind bei den Entstehungsbedingungen flüssig und bleiben daher zum größten Teil auf dem Elektrolyten schwimmen. Aus dem Rohgas wurden die Kohlenwasserstoffe (60 bis 70 cm^3 von Normalbedingungen) in einem kleinen *U*-Rohr mit flüssiger Luft ausgefroren, während der beigemengte Wasserstoff und Spuren von Sauerstoff langsam abgepumpt wurden. Zur Abtrennung der höher siedenden Verunreinigungen, wie Hexan, Wasser und Ester, wurden in einem mit Trockeneis beschickten Methylalkoholbad die Gase bei $-80°$ aus einer Mikrofraktionierkolonne mehrfach rektifiziert.

Wir erhielten so eine Probe, die nur aus Propylen mit wenig Propan bestand, das zunächst nicht abgetrennt wurde. In der Gaswaage wurde das Gemisch auf seine Dichte hin genau untersucht und schließlich mit Silbersulfat-Schwefelsäurelösung das Olefin absorbiert, um den Gehalt an Propan festzustellen. Dieser Gasrest betrug meistens nur 1 bis 2 cm^3; er wurde von Luftspuren, die mit der Absorptionsflüssigkeit leicht eingeschleppt wurden, durch fraktionierte Verdampfung bei $-110°$ sorgfältig befreit. Aus dem Volumen und Molgewicht des so erhaltenen Propans ließ sich dann das genaue Molgewicht des Propylens berechnen.

Gasdichtemessung mit der Schwebewaage.

Für sämtliche Molgewichtsbestimmungen und Isotopenanalysen benutzen wir ausschließlich die Gaswaage in der von Stock angegebenen, von Lehrer und Kuss schließlich technisch durchgebildeten Form[1]). Neben der großen Genauigkeit selbst bei geringen Substanzmengen bietet die Verwendung dieses vortrefflichen Instru-

[1]) E. Lehrer und E. Kuss, Z. physik. Chem. **163** (1933) 73.

ments noch weitere Vorteile. Vor allem braucht die Verbindung nicht, wie es bei sonstigen analytischen Verfahren notwendig ist, chemisch umgesetzt oder gar durch Verbrennung zerstört zu werden. Sie bleibt vielmehr bei der Analyse mit Hilfe der Dichtemessung unversehrt und kann, falls es wünschenswert ist, nach wiederholter Reinigung nochmals untersucht werden, wenn man sich über die Einheitlichkeit der Probe vergewissern will. Zudem läßt sich die Messung in 1 Stunde durchführen und auswerten.

Im Münchner Institut sind zwei Schwebewaagen vorhanden, die allen vorkommenden Anforderungen genügen. Die erste Waage hat einen Schwebedruck von 300 mm *Hg* für Luft, der um ± 30 mm *Hg* magnetisch verstellt werden kann; doch wird von dieser Möglichkeit selten Gebrauch gemacht. Sie dient besonders zu Präzisionsbestimmungen des Molgewichts von Gasen, die in ausreichender Menge ($\sim$ 50 cm³) zur Verfügung stehen und mindestens das Molgewicht des Methans haben. Ein mittlerer Fehler von $\pm 0{\cdot}01\,\%$ ist bei Gasen, die keine Adsorptionseffekte zeigen, ohne weiteres zu erreichen. Die zweite Waage, die auch für die vorliegende Arbeit verwendet wurde, hat einen Schwebebereich von 0 bis 50 mm *Hg* für Luft, der magnetisch geregelt werden kann. Sie wird für genaue Molgewichtsbestimmungen von Gasen leichter als Methan — insbesondere Wasserstoff, Deuterium und Helium — gebraucht, leistet aber auch zur Ermittlung des Molgewichts schwerer Gase, die nur in geringer Menge vorliegen, vorzügliche Dienste. Mit etwa 8 cm³ Gas wird ein mittlerer Fehler von $\pm 0{\cdot}1\,\%$ erreicht, was in vielen Fällen ausreichend ist; bei Mengen von 1 bis 2 cm³ kommt man immer noch auf $\pm 1\,\%$. Außer der kleinen benötigten Substanzmenge hat das zweite Instrument den Vorteil, daß die Abweichungen vom idealen Verhalten der Gase infolge des geringen Schwebedrucks die Dichte viel weniger beeinflussen als bei hohem Druck. Tatsächlich läßt sich die oben angegebene Genauigkeit der ersten Waage nur dann voll ausnutzen, wenn die Idealkorrektur und die Schwerpunktsverlagerung der Auftriebskugel bei wechselndem Druck ausreichend berücksichtigt werden[1]).

Als Vergleichsgas benutzen wir bei durchschnittlichen Ansprüchen trockene, kohlendioxydfreie Luft. Dazu läßt man atmosphärische Luft aus dem Freien langsam durch ein mit Glaswolle

[1]) Näheres siehe K. Clusius, L. Staveley und G. Dickel, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 408.

gefülltes U-Rohr, das mit flüssigem Sauerstoff gekühlt ist, in einen Vorratskolben einströmen. Das durchschnittliche ideale Molgewicht solcher Luft beträgt $28{\cdot}96_1$. Leichte Gase werden mit reinem Wasserstoff, M.G. $= 2{\cdot}0162$, der aus der Verflüssigungsanlage des Instituts stammt, verglichen. In besonderen Fällen dienen auch andere Gase, wie rektifizierter Stickstoff, Sauerstoff usw., als Bezugsnormale.

Die in den Waagen eingebaute elektromagnetische Kompensationseinrichtung wird von uns gewöhnlich nicht benutzt, da sich

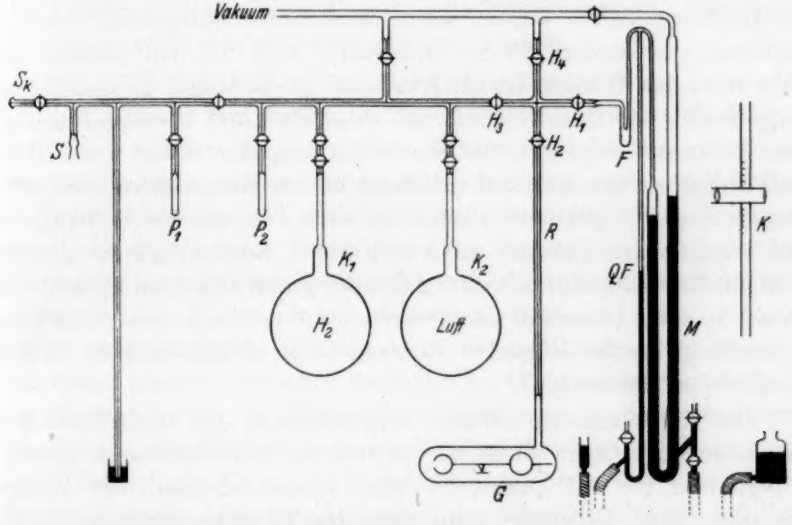


Abb. 1. Anordnung zur Molgewichtsbestimmung mit der Gaswaage. Nur eine Waage G ist gezeichnet, während in Wirklichkeit zwei Instrumente verschiedenen Meßbereichs angeschlossen sind.

mit ihr keineswegs dieselbe Genauigkeit erreichen läßt wie durch einfache Bestimmung der absoluten Schwebedrucke.

Die allgemeine Einrichtung ist auf Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Waagen samt Zubehör sind auf einem mehrere Tonnen schweren Betonblock erschütterungsfrei aufgestellt, während die Quecksilberdiffusionspumpen und eine Ölpumpe 4 m entfernt auf einem besonderen Tisch stehen, um Temperatureinflüsse und das Zittern der Quecksilbermenisken im Ablesemanometer infolge der Siedevorgänge in den Pumpen auszuschalten. Das Ablesemanometer M hat 15 mm weite Schenkel. Seine Füllhöhe ist durch ein Niveaugefäß ver-

änderlich, so daß es im Zusammenspiel mit den Hähnen $H_1 \ldots H_3$ auch als TÖPLER-Pumpe gebraucht werden kann, um schlecht kondensierbare Gase aus den Pipetten in die Gaswaagen G zu drücken und umgekehrt. Bei kondensierbaren Gasen ist es bequemer, sie in der 2 cm³ fassenden Falle F mit flüssiger Luft auszufrieren. Die Kolben mit den Vergleichsgasen, K_1 und K_2, sind durch Doppelhähne gesichert, wobei der zwischen ihnen gelegene Raum möglichst immer evakuiert bleibt. Gaspipetten werden an den Normalkugelschliff S_k oder Normalschliff S angesetzt. In P_1 und P_2 können Gasproben, die nochmals verglichen werden sollen, ausgefroren aufbewahrt werden, während eine andere Probe untersucht wird. In dem Zuleitungsrohr R zu den Waagen ist ein geerdeter, 20 cm langer Feingolddraht angebracht, der Quecksilberdampf absorbiert und etwaige Ionen in den Füllgasen wegfängt, die durch Reibungselektrizität beim Hin- und Hergehen der Quecksilberfüllung in den Manometern stets entstehen. Aus dem gleichen Grunde darf auch während des Auspumpens der Waagen das Vakuum nicht mit einem Entladungsrohr geprüft werden. Es schlagen sich dann infolge der guten Diffusion bei kleinem Druck so viele Ionen auf den Quarzteilen der Waage nieder, daß die Einstellung bei der folgenden Messung durch elektrostatische Kräfte gänzlich verfälscht wird.

Die Einzelmessung wird so vorgenommen, daß nach Erreichen des ungefähren Schwebedrucks mittels des verschiebbaren Quecksilberfadens QF der Druck bis zum freien Schweben der Waage verändert wird. Es werden dann stets drei Druckeinstellungen innerhalb des Schwebebereichs vorgenommen und die Ergebnisse — Skalenteile der Waage gegen Schwebedruck — graphisch aufgetragen, um sicher zu sein, daß die Messung störungsfrei verlaufen ist. Für einen bestimmten Skalenteil, der am besten in der Mitte des Schwebebereichs liegt, werden die Messungen dann interpoliert. Zur Ablesung dient ein Kathetometer K mit Quarzmaßstab, an dem die Drucke noch auf $\pm 0{\cdot}02$ mm Hg bestimmt werden können.

Ergebnisse.

Für das Gaspaar Propylen—Luft macht die Korrektur auf den idealen Zustand bei Schwebedrucken von 35 bzw. 50 mm Hg $-0{\cdot}08\,\%$, bezogen auf das gefundene Molgewicht, aus. Beim Propan konnte wegen des geringen Schwebedrucks von etwa 8 mm Hg und der an sich größeren Fehlergrenze die Korrektur ganz wegfallen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die theoretischen Molgewichte der Propylene und Propane wurden unter Berücksichtigung des bei der Darstellung erreichten *D*-Gehalts und unter Benutzung folgender Atomgewichte berechnet: $C = 12{\cdot}010$, $H = 1{\cdot}008$, $D = 2{\cdot}014$. Wir wenden zunächst unser Augenmerk den Propylenwerten zu.

Normale Buttersäure.

$CH_3CH_2CH_2COOH$ in H_2O. Versuch 1 diente zur Prüfung der Anwendbarkeit und Genauigkeit des gesamten Untersuchungsganges. Das Ergebnis ist sehr befriedigend, denn berechnetes und gefundenes Propylengewicht stimmen ausgezeichnet überein.

$CH_3CH_2CH_2COOH$ in D_2O. Bei Versuch 2 wurde die Austauschbeständigkeit der Butyratgruppe durch Elektrolyse leichter *n*-Buttersäure in schwerem Wasser geprüft. Überraschenderweise wurde ein um 0·12 Einheiten höheres Molgewicht gefunden als dem gewöhnlichen Propylen zukommt, und auch durch mehrfach wiederholte Reinigung des Gases konnte keine Veränderung des Ergebnisses erzielt werden. Es findet also teilweiser Austausch statt, denn der Unterschied liegt außerhalb der Fehlergrenzen. Glücklicherweise ist dieser störende Effekt so geringfügig, daß er unsere Beweisführung nicht ernstlich gefährden konnte; betragen doch die zu erwartenden Unterschiede im Molgewicht bei der Elektrolyse verschieden deuterierter Säuren mindestens eine Einheit. Zudem gelang es, durch einen einzigen weiteren Versuch die Natur des Austausches mit Sicherheit zu ermitteln. Soweit Versuche über den Austausch der Wasserstoffatome bei Fettsäuren und ihren Salzen angestellt sind, zeigt sich immer wieder, daß derselbe — wenn überhaupt — an den zur Carboxylgruppe α-ständigen Wasserstoffatomen einsetzt. Allerdings hat Ives gefunden, daß gerade die Buttersäure auch bei höherer Temperatur recht austauschbeständig ist[1]). Indessen sind die von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht ohne weiteres mit den bei der Elektrolyse herrschenden zu vergleichen. Wir vermuteten jedenfalls einen Austausch der α-Wasserstoffatome und untersuchten daher im nächsten Versuch das Molgewicht des Propylens, das aus der Säure $CH_3CH_2CD_2COOD$, die in leichtem Wasser elektrolysiert wurde, entsteht.

$CH_3CH_2CD_2COOD$ in H_2O. Versuch 3. Es ergab sich, wie man aus der Tabelle sieht, ein Propylengewicht von 43·92. Das Gas be-

[1]) D. I. G. Ives, J. chem. Soc. London **1938**, 81.

Tabelle 1.

Versuch	Elektrolyt	Molgewicht des Propylens ± 0·04			Molgewicht des Propans			Prozente Propan
1	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ in H_2O	gef.		42·07	gef.		43·9 ± 0·2	4·5
		ber.	$CH_3-CH=CH_2$	42·08	ber.	$CH_3-CH_2-CH_3$	44·09	
2	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ in D_2O + Alkali	gef.		42·20	gef.		44·05 ± 0·2	5·2
		ber.	$CH_3-CH=CH_2$	42·08	ber.	$CH_3-CH_2-CH_3$	44·09	
3	$CH_3-CH_2-CD_2-COOD$ in H_2O + Alkali	gef.		43·92	gef.		46·0 ± 0·2	4·9
		ber.	$CH_3-CH=CD_2$	44·09	ber.	$CH_3-CH_2-CD_2H$	46·11	
4	$CH_3-CH_2-CD_2-COOD$ in D_2O + Alkali	gef.		44·06	gef.		46·0 ± 0·2	4·8
		ber.	$CH_3-CH=CD_2$	44·09	ber.	$CH_3-CH_2-CD_2H$	46·11	
5	$CD_3-CH_2-CH_2-COOH$ in H_2O + Alkali	gef.		45·07	gef.		46·4 ± 0·5	6·5
		ber.	$CD_3-CH=CH_2$	45·08	ber.	$CD_3-CH_2-CH_3$	47·09	
6	$(CH_3)_2CH-COOH$ in H_2O	gef.		42·07	gef.		44·2 ± 0·2	2·7
		ber.	$CH_3-CH=CH_2$	42·08	ber.	$CH_3-CH_2-CH_3$	44·09	
7	$(CH_3)_2CD-COOD$ in H_2O	gef.		43·01	gef.		45·05 ± 0·2	3·0
		ber.	$CH_3-CD=CH_2$	43·07	ber.	$CH_3-CHD-CH_3$	45·09	

stand also der Hauptsache nach aus CH_3CHCD_2 mit dem Gewicht 44·09, und der Unterschuß von 0·17 Einheiten, der außerhalb der Fehlergrenze liegt, mußte von einem teilweisen Austausch des leichten Lösungswassers mit den α-D-Atomen herrühren. Unter diesem Gesichtspunkt ergänzen sich die gegensinnigen Abweichungen in Versuch 2 und 3 aufs beste, zumal es sich einmal um leichten, das andere Mal um schweren Wasserstoff handelt, der an den Kohlenstoff gebunden ist, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Grad des Austausches merklich verschieden ausfallen können. Nach diesem Ergebnis kann kein Zweifel mehr bestehen, daß während der Elektrolyse von normaler Buttersäure unter den von uns eingehaltenen Konzentrations-, Strom- und Temperaturbedingungen etwa 7% der α-ständigen Wasserstoffatome mit dem Lösungsmittel austauschen.

Außerdem gibt aber Versuch 3 den Hinweis, daß die Bildung des gefundenen Propylens zwanglos durch β-Oxydation, keinesfalls aber durch Wegnahme eines α-ständigen Wasserstoffatoms erklärt werden kann. Die an sich noch mögliche Deutung, daß primär eine Dehydrierung der Methylgruppe mit nachfolgender Wanderung eines Wasserstoffatoms stattfindet, werden wir in Versuch 5 ausschließen.

In Versuch 4 mußte aber erst durch Elektrolyse der Säure $CH_3CH_2CD_2COOD$ in D_2O völlige Sicherheit geschaffen werden, daß der Austausch unterbleibt, wenn die α-Wasserstoffatome mit denen des Lösungsmittels identisch, aber verschieden von den β- und γ-Wasserstoffatomen der Säure sind. Tatsächlich wird jetzt in bester Übereinstimmung mit der Erwartung die quantitative Bildung des Propylens CH_3CHCD_2 beobachtet. Ein Austausch der α-Wasserstoffatome mit dem Lösungsmittel würde im vorliegenden Falle das Molgewicht des Olefins unverändert lassen, ein solcher der β- und γ-Wasserstoffatome es erhöhen müssen. Davon kann aber keine Rede sein. Wenn überhaupt der innerhalb der Fehlergrenze liegenden Differenz eine reelle Bedeutung zukäme, so ist das Molgewicht eher zu hoch als zu niedrig.

$CD_3CH_2CH_2COOH$ in H_2O. Versuch 5 entscheidet den Dehydrierungsmechanismus der Propylradikale eindeutig zugunsten der β-Oxydation durch die Elektrolyse von $CD_3CH_2CH_2COOH$, die nach den voranstehenden Ergebnissen unbedenklich in leichtem Wasser durchgeführt werden konnte. Die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Molgewicht ist vortrefflich, besonders

wenn man bedenkt, daß wegen der Schwierigkeit der Synthese uns nur 0·23 g Säure und daher auch nur kleine Olefinmengen zur Verfügung standen.

Isobuttersäure.

$(CH_3)_2CHCOOH$ in H_2O. In Versuch 6 wurde zunächst für die gewöhnliche Isobuttersäure gezeigt, daß auch hier die Anwendbarkeit des eingeschlagenen Verfahrens gegeben ist. Das gefundene Propylengewicht entspricht der theoretischen Erwartung.

$(CH_3)_2CDCOOD$ in H_2O. In Versuch 7 haben wir dann schließlich die Elektrolyse der α-deuterierten i-Buttersäure vorgenommen und halten den Beweis der β-Oxydation schon auf Grund dieses einen Versuches für erbracht. Zugestandenermaßen ist das Molgewicht des erhaltenen Propylens gegenüber der Zusammensetzung CH_3CDCH_2 um 0·14% zu klein, was auf einen geringfügigen Austausch der α-Wasserstoffatome während der Elektrolyse hinweist. Eine weitere Elektrolyse derselben Säure in schwerem Wasser hielten wir jedoch für überflüssig, da eine andere Deutung als β-Oxydation offensichtlich nicht in Frage kommt.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der nur geringen, 1 bis 2 cm³ messenden Propanmengen sind nicht mit derselben Genauigkeit durchführbar gewesen wie beim Propylen. Eine aufmerksame Durchsicht der Tabelle zeigt aber auch hier zwischen den gefundenen und als berechnet angegebenen Molgewichten ausreichende Übereinstimmung. Die Molgewichte sind dabei unter der Annahme abgeleitet, daß zwei Propylradikale sich zu Propylen und Propan disproportionieren, indem ein β-Wasserstoffatom eines Propylradikals das zweite Radikal an der freien Valenz hydriert. Diese Reaktion ist exotherm, und es gelten für sie dieselben thermochemischen Überlegungen, die wir früher bei der Besprechung der Äthylen- bzw. Äthanbildung bei der Propionsäure angestellt haben.

Die Ergebnisse der voranstehenden Arbeit können also folgendermaßen zusammengefaßt werden.

1. Im Gegensatz zur Essigsäure und Propionsäure findet bei der Buttersäure während der Elektrolyse ein Austausch der kohlenstoffgebundenen α-Wasserstoffatome mit dem Lösungswasser statt.

2. Bei der Elektrolyse der Buttersäuren erfolgt die anodisch beobachtete Propylenbildung durch Dehydrierung des β-ständigen Kohlenstoffatoms. Eine innermolekulare Verschiebung von Wasserstoffatmen findet nicht statt.

3. Die gleichzeitige geringfügige Propanbildung findet durch Disproportionierung zweier intermediär auftretender Propylradikale nach folgendem Schema zwanglos ihre Erklärung, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} CH_3CH_2CD_2- \\ CH_3CH_2CD_2- \end{matrix}\right\} \rightarrow \begin{matrix} CH_3CHCD_2 & \text{Olefin} \\ CH_3CH_2CD_2H & \text{Paraffin} \end{matrix}$$

Neben der weiteren Aufgabe, im Zuge dieser Arbeitsreihe auch bei den Valeriansäuren den Mechanismus des anodischen Abbaues zu untersuchen, bietet ein besonders reizvolles Problem die Beobachtung, daß aus Acetatlösungen bei sehr kleiner Stromdichte neben Äthan auch Methan entsteht. Zur Klärung dieser eigentümlichen Reaktion, die offensichtlich nicht in einer einfachen Disproportionierung bestehen kann, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, über die später berichtet werden soll.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bücherschau.

W. Hückel, Lehrbuch der Chemie. II. Teil: Organische Chemie. 2. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. XVI, 621 S. mit 38 Abb. und 11 Tafeln. 16.— RM., Lw. 18.— RM.

Nach kurzer Zeit ist diese 2. Auflage des Lehrbuches erschienen. Wie die Anorganische Chemie, Teil I, ist das Buch in erster Linie für den Gebrauch bei der Experimentalvorlesung für Chemiker, Mediziner und alle, die in die organische Chemie eingeführt werden wollen, bestimmt. Es ist aus der Vorlesung des Verfassers heraus gewachsen. Von der üblichen strengen Systematik der organischen Chemie, wie man sie in umfangreicheren Lehrbüchern (für Fortgeschrittene) findet, weicht das Buch absichtlich, aus didaktischen Gründen, ab.

Nach einem einleitenden, hauptsächlich der Analyse gewidmeten Abschnitt werden Kohlenwasserstoffe (und ihre Halogenderivate), Alkohole und Äther, Aldehyde und Ketone, Säuren und ihre Abkömmlinge, Organische Schwefelverbindungen und Amine behandelt. Dabei werden gelegentlich, so z. B. bei den Kohlenwasserstoffen und bei den Aldehyden, auch schon aromatische Verbindungen mit erörtert. Es folgen Abschnitte über Naturstoffe wie Alkaloide, über Eiweißstoffe in Verbindung mit den Aminosäuren, über Kohlenhydrate und Purinverbindungen, dazwischen solche allgemeineren Inhalts über Stereochemie, Tautomerie und solche, die dem weiteren Ausbau in systematischer Hinsicht dienen, wie über Phosphine und Arsine, über aromatische Verbindungen und über Farbstoffe. Den Abschluß bildet ein Abschnitt über Carotinoide, Vitamine und Hormone. Auch innerhalb der einzelnen Abschnitte geben Unterabschnitte über allgemeine Fragen und über wichtige Naturstoffe kurze, zusammenfassende Auskunft. An vielen Stellen sind im Text und in Anmerkungen geschichtliche Hinweise zu finden. Besonderer Wert ist auf die experimentellen Grundlagen aller Ergebnisse und Theorien gelegt. Die für Mediziner wichtigen Abschnitte und Unterabschnitte sind in der Inhaltsübersicht am Anfang des Buches durch ein Sternchen besonders gekennzeichnet. Am Schluß des Buches sind einige klassische Synthesen wichtiger organischer Stoffe in 11 Tafeln übersichtlich wiedergegeben.

Heterocyclische Verbindungen sind, abgesehen von einer kurzen Systematik am Anfang des Buches, nicht in einem besonderen Kapitel zusammengefaßt, sondern in den einzelnen Abschnitten miterörtert.

Erörterungen der heute im Fluß befindlichen neueren Anschauungen über die Theorie der Bindung und der Struktur sind — wie aus dem Vorwort hervorgeht, ganz bewußt — vermieden. Hier wird eine der späteren Auflagen, die das Buch sicher zu erwarten hat, doch wohl auch für den Anfänger einiges bringen müssen, weil selbst die formale Seite dieser Anschauungen auch für den Anfänger wichtig wird, damit er sich dadurch das Verständnis für Eigenschaften und Reaktionen organischer Substanzen erleichtert.

Das Buch wird zum Mitarbeiten bei Vorlesungen über organische Experimentalchemie zur Einführung in diese dem Leser sehr wertvolle Dienste leisten können.

B. Helferich.

R. Bamann und K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung. Leipzig: Georg Thieme 1940. Lieferung 4: Subskr.-Preis 40.80 RM., Lieferung 5: Subskr.-Preis 56.— RM.

Die folgende Besprechung der Methoden der Fermentforschung umfaßt die Lieferungen 4 und 5, außerdem von der Lieferung 3 noch 103 Seiten (S. 744 bis 2136 des Gesamtwerkes). Behandelt ist darin von dem 1. Hauptteil, Allgemeiner Teil der Abschnitt B „Die Enzyme". Er umfaßt die folgenden Beiträge:

I. Verfolgung der Katalyse: 1. Auswertung der Versuchsergebnisse, Bestimmung der Konstanten, Kurven und Einheiten (Nomographie), 2. Herstellung und Prüfung der geeigneten Reaktionsbedingungen, 3. Das Redoxpotential, 4. Berechnung der freien Energie biochemisch wichtiger Reaktionen, 5. Die Methoden zur Verfolgung der Enzymwirkung (in diesem umfangreichen Abschnitt sind sämtliche physikalischen, physikalisch-chemischen, chemischen sowie auch biologischen Methoden von den verschiedensten Autoren besprochen), 6. Die enzymatische Histochemie

II. Darstellung und Prüfung der Enzympräparate: 1. Gewinnung freigelöster Enzyme, 2. Gewinnung wirksamer Zellpräparate, a) Niederpflanzliche Organismen (Bakterien, Algen, Hefen, Schimmelpilze), b) Niedere tierische Organismen bzw. Einzeller, c) Gewebe.

III. Isolierung und Charakterisierung von lyo- und desmo-Enzymen.

IV. Allgemeine Verfahren für Enzymanreicherungen und Enzymtrennungen.

V. Bestimmung gewisser allgemeiner Eigenschaften der Enzyme.

VI. Anhang (Strahlenwirkungen auf Enzyme, Reaktionen in schwerem Wasser.

Zur Beurteilung habe ich wieder verschiedene Abschnitte herausgegriffen, insbesondere solche, die mir aus eigener Erfahrung vertraut sind. Keine Methode ist außer acht gelassen und doch gibt eine wohlabgewogene Kritik, auch dem dem speziellen Gebiet Fernerstehenden die Möglichkeit, das für ihm passende Verfahren herauszufinden. Gerade hierin liegt ja der ungeheure Vorteil, wenn die einzelnen Gebiete von einem Fachmann bearbeitet werden. So fügen sich auch diese neuen Lieferungen würdig den vorangegangenen an. *H. Bredereck.*

E. Bamann und K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung. Leipzig: Georg Thieme 1941. Lieferungen 6 bis 9. 1484 Seiten. Lieferung 6: geh. Subskr.-Preis 33.60 RM., Lieferung 7: geh. Subskr.-Preis 41.60 RM., Lieferung 8: geh. Subskr.-Preis 46.— RM., Lieferung 9: geh. Subskr.-Preis 56.— RM.

Die vorliegende Besprechung umfaßt die Lieferungen 6 bis 9 sowie von der Lieferung 5 noch die 2. Hälfte, insgesamt S. 1547 bis 3321 des Gesamtwerkes. Behandelt sind darin einmal die gesamten Fermente einschließlich Antienzyme und Fermentmodelle (2. Hauptteil: Spezieller Teil) sowie die Verwendung der Enzyme in der Industrie und ihre Bedeutung in der Klinik (3. Hauptteil: Besonderer Teil). Lieferung 9 umfaßt die Bibliographie des gesamten Werkes. Die Behandlung der Fermente erfolgt in der Einteilung A. Hydrolasen, B. Dehydrolasen und Enzyme der biologischen Oxydation und Reduktion. Auch diese neuen Lieferungen reihen sich in ihrem Aufbau und in ihrer Durchführung würdig den vorangegangenen an. Eine ausgezeichnete Darstellung, jeweils von einem Fachspezialisten geschrieben, macht so dieses Werk in diesem Umfang zum Standardwerk der Fermentforschung.

Bewundernd und voll Dankbarkeit gegenüber Herausgebern und Mitarbeitern nehmen wir dieses Buch zur Hand und haben nur den einen Wunsch, daß es durch geeignete Ergänzungsbände stets auf dem neusten Stand gehalten werden möge.

H. Bredereck.

F. Emde, Tafeln elementarer Funktionen. Leipzig: B. G. Teubner 1940. XII, 181 S. mit 83 Abb. Geb. 12.— RM.

Im Jahre 1909 erschienen erstmals die Funktionentafeln von E. Jahnke und F. Emde. Nach mehrmaligem Neudruck folgten dann 1933 und 1938 bedeutend erweiterte Auflagen. Nunmehr ist eine Teilung vorgenommen worden, indem die elementaren Funktionen in einem besonderem Bande vereinigt sind; Tafeln für die höheren Funktionen (z. B. Fehlerintegral, Intergrallogarithmus, elliptische Integrale, Kugelfunktionen) werden in Zukunft gesondert erscheinen.

In den jetzt vorliegenden Tafeln elementarer Funktionen finden sich zunächst die ersten Abschnitte des bisherigen Tafelwerkes, z. B. Potenztafeln, Hilfstafeln für das Rechnen mit komplexen Zahlen, Exponentialfunktion, natürliche Logarithmen und Hyperbelfunktionen, Plancksche Strahlungsfunktion, Quellenfunktionen der Wärmeleitung. Darüber hinaus finden sich Tafeln für die Auflösung von Gleichungen 2., 3. und 4. Grades, Tafeln der Kreisfunktionen für Winkel in Graden, in Radianten und in Bruchteilen des rechten Winkels sowie weitere Tafeln für speziellere Funktionen. Vor den eigentlichen Zahlentafeln finden sich die wichtigsten Formeln für die Verknüpfung der verschiedenen Funktionen untereinander sowie für Reihenentwicklungen. Zur Erleichterung der Übersicht über den allgemeinen Funktionsverlauf dienen zahlreiche graphische Darstellungen. Der Text ist wie auch bisher sowohl deutsch wie englisch abgefaßt.

Die früher erschienenen Funktionstafeln von E. Jahnke und F. Emde haben sich als außerordentlich wertvolles Hilfsmittel für alle numerischen Rechnungen bestens bewährt und Weltruf erlangt. Das Erscheinen des neuen Bandes der Tafeln der elementaren Funktionen in erweitertem Umfang wird daher in allen interessierten Kreisen wärmstens begrüßt.

Carl Wagner.

E. Zimmer, Umsturz im Weltbild der Physik. Mit einem Geleitwort von M. Planck. 5. Aufl. München: Knorr und Hirth 1940. 296 S. mit 77 Abb. 4.50 RM., geb. 5.80 RM.

Schon bei der Besprechung einer früheren Auflage[1]) dieses Buches konnte dem Verfasser die Anerkennung dafür ausgesprochen werden, daß er es meisterhaft versteht, die Situation der modernen Physik auch dem interessierten Laien verständlich zu machen. Die neue Auflage unterscheidet sich von den vorhergehenden insbesondere durch eine erweiterte Darstellung der Kernphysik, die dem neuesten Stand der Forschung gerecht wird.

Förster.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 469.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.